

# スラグ流式流通管型反応器を用いる単分散金属酸化 物微粒子の連続合成に関する研究

著者	久保 正樹
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55261">http://hdl.handle.net/10097/55261</a>



①

# 博士學位論文

論文題目

スラグ流式流通管型反応器を用いる  
単分散金属酸化物微粒子の  
連続合成に関する研究

提出者

東北大学大学院工学研究科

化学工学

専攻

学籍番号

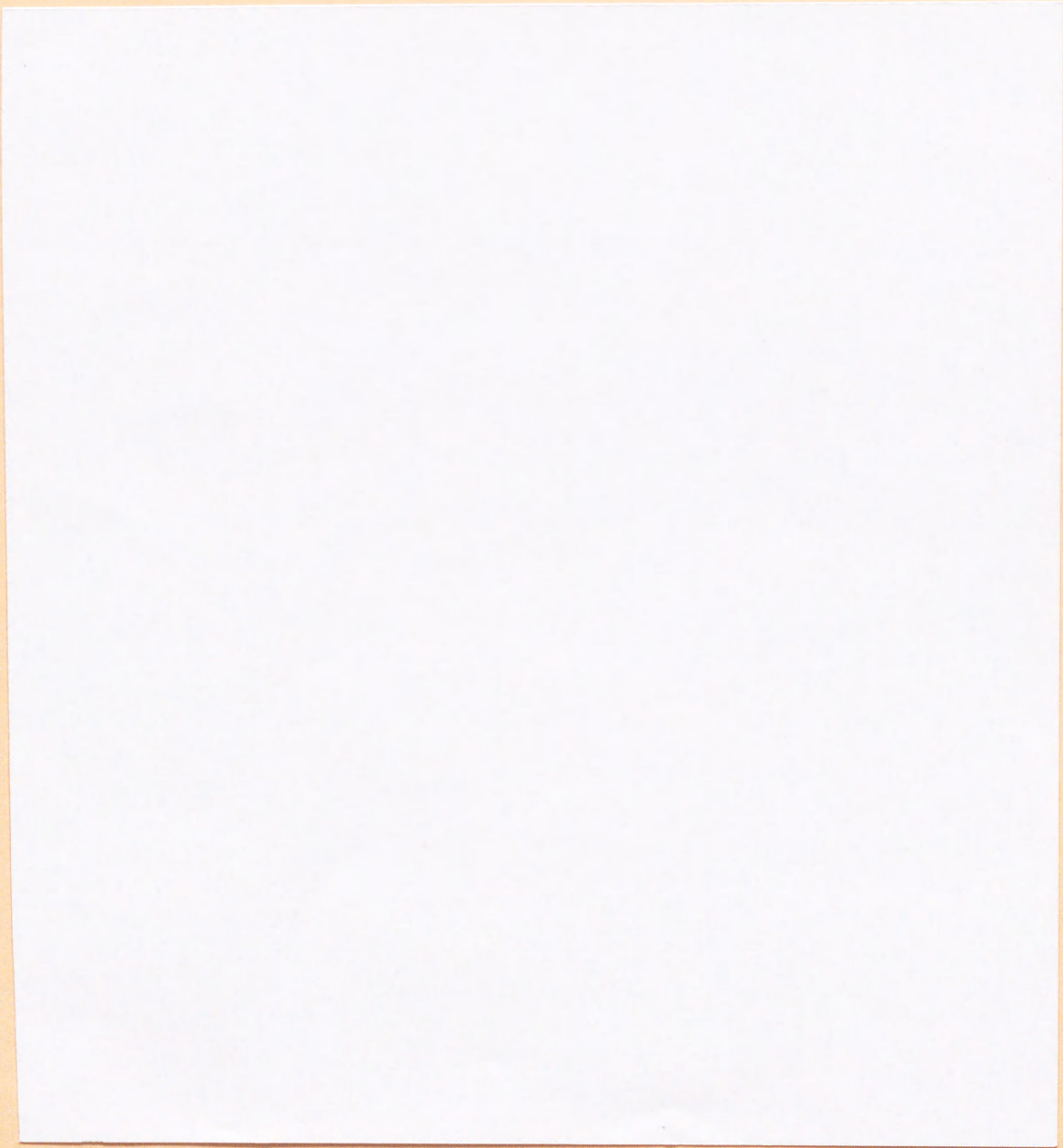
7d104

氏名

久保 正樹



指 導 教 官	米本 年邦		教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○	米本	教 授
	1	鈴木	教 授
	2	新井	教 授
	3	今野	教 授
	4		教 授





## 目次

1 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 微粒子合成技術の現状	1
1.2.1 金属酸化物微粒子の合成方法	1
1.2.2 単分散微粒子の合成	4
1.3 本研究の目的および概要	6
引用文献	9
2 スラグ流式流通管型反応器を備えた新規な微粒子連続合成プロセス	12
2.1 緒言	12
2.2 実験	13
2.2.1 反応	13
2.2.2 微粒子連続合成装置	14
2.2.3 操作	17
2.2.4 測定	17
2.3 結果と考察	19
2.3.1 管内の流れが層流連続流の場合	19
2.3.2 スラグ流の効果	24
2.3.3 熟成管内流量の影響	26
2.3.4 熟成管直径の影響	29
2.4 結言	29
引用文献	33
3 酸化チタン微粒子の核発生および成長プロセスに関する数学モデル	34
3.1 緒言	34
3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル	35
3.2.1 スラグ流式流通管型反応器内の流れ	36
3.2.2 核発生プロセス	37
3.2.3 粒子成長プロセス	41



3.2.4	支配方程式の数の減少方法	43
3.2.5	計算手順	46
3.3	結果と考察	48
3.3.1	スラグ流式流通管型反応器を備えた微粒子連続合成装置へのモデル の適用	48
3.3.2	初期 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度の影響	53
3.3.3	定数の感度	53
3.3.4	核発生速度のシミュレーション	57
3.3.5	粒径分布のシミュレーション	57
3.3.6	濃度平衡定数の妥当性の検討	63
3.4	結言	67
	引用文献	70
4	二段階原料供給法を用いた大粒径酸化チタン微粒子の連続合成	72
4.1	緒言	72
4.2	実験	73
4.3	結果と考察	75
4.3.1	二段階原料供給法の効果	75
4.3.2	第1段反応器に対する水供給量の影響	77
4.3.3	第2段反応器に対する水供給量の影響	79
4.4	結言	88
	引用文献	89
5	総括	90
	謝辞	93



# 第1章

## 緒論

### 1.1 緒言

微粒子とは、一般に大きさが $0.01 \sim \text{数} \mu\text{m}$ である粉体を指す<sup>1, 2)</sup>。このような大きさでは表面積が非常に大きいため、表面エネルギー、触媒活性、吸着容量などが非常に大きい<sup>3)</sup>。これらの性質を利用して、電子材料、磁性材料、触媒および触媒用担体、塗料など、様々な機能性素材の原料として使用されている<sup>4, 5)</sup>。近年、材料の高機能化、微細化が進むにつれて益々付加価値の高い材料が対象になっており、新規材料の創生およびその性能向上のためには、材料の性能だけではなく原料である微粒子自身の性質を向上させることが望まれている。このような機能性素材の原料としては下記の性状が求められる<sup>6, 7)</sup>。

- 1) 高純度であること
- 2) 組成が均一あるいは制御されていること
- 3) 形状が均一、できれば球形であること
- 4) 粒子の大きさが均一であること（単分散であること）

特に、粒径の均一な、すなわち単分散である微粒子は、大きさによる特性の変動が少なく、素材の性質を飛躍的に向上させ得ると期待されている<sup>8)</sup>。例えば、 $\text{TiO}_2$ の粉体を $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼結すると理論密度の97%である焼結体を得られるが、単分散微粒子を用いると $800^\circ\text{C}$ という低い温度で焼結しても理論密度の99%以上になる<sup>9)</sup>。このため、上記の条件を満足する微粒子を生産する方法が注目されており、工学的観点からは微粒子を高効率で製造するプロセスの確立が望まれている。

### 1.2 微粒子合成技術の現状

#### 1.2.1 金属酸化物微粒子の合成方法

微粒子は、従来は固体粉体の粉碎によって作製されてきた<sup>10)</sup>。粉碎は、プロセスが単純である、多量の処理が可能であるなどの利点があるが、生成物の形状が粗い、不純物が混



Table 1-1 金属酸化物微粒子の合成方法

合成法	特 徴	合成例
強制加水分解法	金属塩の水溶液を高温・酸性条件下で加熱分解	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
アルコキシド法	金属アルコキシドをアルコール溶液中で加水分解	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
キレート分解法	金属のキレートを高温・アルカリ条件下で分解	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , Pb <sub>3</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>13</sub>

入しやすい、粒径分布が広いなどの問題点があり、前述した条件を満足する微粒子を合成することは困難である。

そこで近年、液相において原子、分子、イオンなどから化学反応を利用して微粒子を合成する方法が注目されている<sup>11, 12)</sup>。この液相沈殿法は、

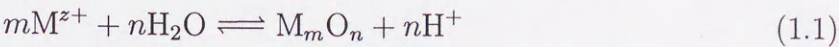
- 1) 原料に高純度物質を用いることが容易であるため高純度微粒子が得られる
- 2) 操作条件の適切な選定によって粒子形状、粒径などの制御が可能である

と期待されている。

金属酸化物微粒子に限ると、液相沈殿法には、Table 1-1に示すように、金属塩を酸性条件下で加熱分解させる強制加水分解法、金属アルコキシドの加水分解反応を利用するアルコキシド法、金属キレート錯体の熱分解を利用するキレート分解法がある。それぞれの方法の特徴を以下に述べる。

強制加水分解法

強制加水分解法は、金属塩を酸性条件下で加熱分解させる方法である。



この方法は、用いる物質が金属塩と水およびpH調製用の酸のみであるため、比較的簡単に高純度微粒子を調製することが可能である。これまでに、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>13)</sup>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>14)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>15, 16)</sup>などの微粒子が合成されている。

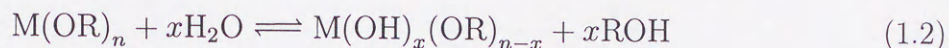


## 1.2 微粒子合成技術の現状

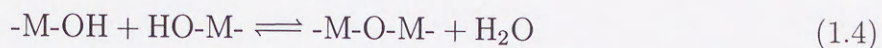
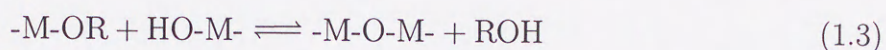
### アルコキシド法

アルコキシド法は、金属アルコキシドの加水分解反応とそれに続く縮合反応を利用する方法である。

加水分解



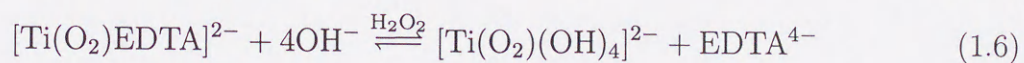
縮合



この方法は、他の金属陽イオン、あるいは陰イオンを必要としないため、非常に高純度の生成物を得ることができ、加水分解速度を制御することで粒径および単分散性の制御が可能と期待されている。多くの元素に対して金属アルコキシドを合成することができ、これまでに  $Al_2O_3$ <sup>17, 18)</sup>,  $SiO_2$ <sup>19-23)</sup>,  $Ta_2O_5$ <sup>24, 25)</sup>,  $TiO_2$ <sup>26, 27)</sup>,  $ZrO_2$ <sup>28-30)</sup>, などの微粒子が合成されている。

### キレート分解法

キレート分解法は、金属イオンにキレート剤を配位させ、酸化剤によって金属キレートを徐々に分解してイオンを放出し、イオンの反応によって微粒子を合成する方法である。例えば、 $BaTiO_3$  は、Ba と Ti の EDTA 錯体を  $H_2O_2$  の存在下で熱分解して合成することができる<sup>32)</sup>。



この方法は金属イオンをキレート剤で遮蔽し、反応の進行に伴って徐々にイオン種を放出することによって、成長段階に粒子が新しく生成しないようにしている。また、例示したように、二種類のイオンの放出速度をキレートの分解速度によって同一にすることができ、特に複合金属酸化物の合成に有利であると期待されている。これまでに  $\alpha-Fe_2O_3$ <sup>31)</sup>,  $BaTiO_3$ <sup>32)</sup>,  $CaTiO_3$ <sup>33)</sup>,  $PbTiO_3$ <sup>34)</sup>,  $Pb_3Nb_4O_{13}$ <sup>33)</sup> などの球形微粒子が合成されている。



## 1.2.2 単分散微粒子の合成

### 1.2.2.1 単分散性の定義

単分散微粒子とは、粒径の揃った、すなわち粒径分布の狭い微粒子を指す。より厳密には粒径が揃っているだけでなく、粒子同士が互いに凝集しておらず、粒子の形状が同一な場合を指す。単分散性の尺度には、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値である分散度

$$d_{AV} = \frac{\sum d_i}{n} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{rel} = \frac{\sqrt{(\sum d_i^2 - d_{AV}^2)/n}}{d_{AV}} \quad (1.9)$$

あるいは、粒径の対数に関する標準偏差である幾何標準偏差 $\sigma_g$ <sup>35)</sup>

$$\ln \sigma_g = \sqrt{\frac{\sum (\ln d_i - \ln d_{AV})^2}{n}} \quad (1.10)$$

のいずれかが用いられる。両者とも平均粒径に対する相対値となっている。すなわち、同じ標準偏差でも粒径の大きいほうが分散度、幾何標準偏差とも小さくなる。一般に、分散度20%以下、幾何標準偏差1.2以下のものを単分散微粒子\*としている場合が多い<sup>3)</sup>。

### 1.2.2.2 単分散性微粒子合成方法

#### 成長に伴う粒径分布縮小機構の利用

粒子が成長する場合、バルクの液相から反応種（あるいは核や粒子）が粒子表面まで拡散していき、それが粒子構造に取り込まれる。この表面反応速度が反応種の拡散速度に比べて非常に高い場合、粒子の成長速度は反応種の拡散が律速となる。これを拡散律速成長という<sup>36)</sup>。この場合、粒子成長の線速度はその粒径に逆比例する。大きい粒子は小さいものに比べて成長速度は遅いので、粒子成長に伴い標準偏差が減少する。結果として単分散性は向上することとなる。よって、拡散律速となるように反応条件を設定することが望ましい。

表面反応速度が反応種の拡散速度に比べて非常に低い場合、粒子の成長速度は表面反応が律速となる。これを（表面）反応律速成長という<sup>36)</sup>。このうち、表面の成長速度が三次元的に起こる場合には、粒子の成長速度は粒径とは無関係となる。この場合を多核層成長

\*幾何標準偏差1.2ではやや粒径にばらつきが感じられるが、1.1以下になると見た目にも粒径が揃って見える。重力沈降によって粒子を密充填に整列させるには1.05程度の高い単分散性が必要である。



## 1.2 微粒子合成技術の現状

という<sup>36)</sup>。この場合、粒径に依らず粒子の成長速度は一定であるので、粒子が成長しても標準偏差は一定である。この場合もまた、成長に伴い単分散性は向上することとなる。

反応律速成長において、粒子表面で固体の層が一層ずつ成長する場合を単核層成長という<sup>36)</sup>。この場合には、粒径が大きいほど粒子の成長速度は速いため、成長に伴い標準偏差は大きくなる。しかし、粒径分布が広くなるにもかかわらず、単分散性は変わらない。

### 粒子間の凝集の防止

成長している粒子同士が凝集すると、結果として多分散になる。このため、単分散微粒子を得るためには成長している粒子同士の凝集を抑制する必要がある。

溶液に電解質を添加すると、粒子表面はイオンの吸着によって正または負に帯電するため、粒子間には電氣的反発力が働いて粒子同士の凝集が抑制される<sup>37, 38)</sup>。しかし、電解質の量が多く、溶液のイオン強度が高くなると静電反発力の及ぶ距離、いわゆる Debye 距離が短くなり、逆に凝集が促進されることになる<sup>39)</sup>。よって、静電反発力を利用する場合には、電解質濃度をあまり高くすることはできない。また、電解質を使用することで、金属陽イオンまたは陰イオンが不純物として混入するという問題もある。

溶液に高分子を添加すると、高分子が微粒子表面に吸着し、これが立体障害となって粒子同士が接触しにくくなり、粒子の分散安定性が向上する<sup>40)</sup>。高分子は熱処理の段階で消失するので、生成微粒子の純度にはあまり影響しない。しかしながら、たいいてい高分子は反応に関与するため、微粒子の合成に使用した例は僅かである<sup>41)</sup>。

### エマルションを利用する方法

エマルションとは、水と有機溶媒のような互いに溶解しない2つの液体に界面活性剤を添加して攪拌することによって、一方の液体を他方の液体中に分散させたものである。このエマルション液滴をマイクロリアクターとして用いることで単分散微粒子を合成する試みが行われている<sup>42)</sup>。この方法は、分散安定化しているエマルション液滴によって粒子同士の凝集を抑制することができるため、単分散性の高い微粒子の合成が可能になると期待される。また、界面活性剤および分散溶液濃度の選定、攪拌速度の調製などエマルションの液滴系制御技法によって微粒子の粒径制御ができると予想される。これまで、非イオン性界面活性剤を用いて安定性の高いエマルションを作製し、アルコキシド法によって単分散性の良い SiO<sub>2</sub> 微粒子が合成されている<sup>43, 44)</sup>。しかしながら、エマルションの分散安定性が悪いとエマルションの合一が起こり、微粒子の凝集を引き起こしたり、微粒子の粒径



分布幅が広くなったりする。

### 1.3 本研究の目的および概要

以上で述べてきたように、金属酸化物微粒子を合成する方法および単分散微粒子を得る技術が種々提案されている。しかしながら、現在までに本格的に工業化に至った例は少ない。その理由としては、

- 1) 生産効率が低くコストが高いこと
- 2) 操作因子の数が多く、最適な操作条件が確立されていないこと
- 3) 合成される微粒子が通常サブミクロンオーダーあるいはそれ以下であること

などが挙げられる。1) については、反応条件および合成プロセスを最適化する、あるいはプロセスを連続化するなどの対策が必要である。2) については、粒子の生成機構を明らかにして操作条件と生成微粒子の平均粒径および単分散性との関係を定量的に評価することが必要になる。3) については、1回の粒子成長反応では合成できない大きな粒径、かつ単分散性である微粒子を合成する技術を確立することが望まれる。

本研究の目的は、広い粒径範囲にわたって単分散微粒子の合成を可能とする連続プロセスを構築するとともに、核発生と成長に関する数学モデルを構築して微粒子生成プロセスの表現を試みることである。

本論文の具体的内容は以下のとおりである。

第2章では、単分散微粒子の連続的な合成を可能とする新規なプロセスを構築する。このプロセスでは、流通管型反応器内に窒素ガスを連続的に注入して流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させて、反応器内の軸方向混合を防いで管内滞留時間分布を狭くし、微粒子の反応時間を等しくしている。管内の流れを層流とした場合と比較しながらこの微粒子連続合成プロセスの有効性を実証し、操作因子の単分散性への影響を検討する。

第3章では、核発生と成長プロセスに関する数学モデルを構築する。このモデルでは、微粒子の成長が粒子の凝集によって進行すると考え、その凝集速度は拡張DLVO理論<sup>45)</sup>を用いて決定する。また、決まった数の核に相当する体積を粒子の構成単位と考え、連立する個数収支式の数を減少させることで反応時間全体にわたる計算を可能とする。これを、微粒子連続プロセスを用いた酸化チタン微粒子合成の実験結果に適用し、モデルの妥



### 1.3 本研究の目的および概要

当性を検証する。

第4章では、原料を2段階に分けて供給するプロセスを構築し、大きな粒径かつ単分散の高い微粒子の連続合成を試みる。1回の原料供給法では、反応が平衡に達したときに溶液中に未反応のチタニウムテトラエトキシドが残っている。このプロセスでは、未反応残存原料を水の再供給によって更に反応させ、粒径を増大させる。水の再供給の、粒径および単分散性への影響を、実験と理論の両面から検討する。

第5章では本論文を総括する。



## 使用記号

$d_{av}$	mean particle size,	m
$d$	particle size,	m
$Greek$		
$\sigma_g$	geometric standard deviation,	
$\sigma_{rel}$	dispersivity of particle size, (standard deviation relative to mean particle size),	



## 引用文献

- 1) 椿淳一郎, "粒子特性制御工学を始めるにあたって", 粉体工学会誌, **29**, 281 (1992)
- 2) 日本材料科学会編, "超微粒子と材料", 裳華房, (1993)
- 3) Mizutani, N., "Preparation of Monodispersed Fine Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxides", 粉体工学会誌, **26**, 183 (1989).
- 4) Kan, S., Yu, S., Peng, X., Zhang, X., Li, D., Xiao, L., Zuo, G., and Li, T., "Formation Process of Nanometer-Sized Cubic Ferric Oxide Single Crystals", *J. Colloid Int. Sci.*, **178**, 673, (1996).
- 5) Chen, S., Dong, P., Yang, G.H., and Yang, J.J., "Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4487, (1996).
- 6) Cannon, W.R., Danforth, S.C., Flint, J.S., Haggerty, J.S., and Marra, R.A., "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324 (1982)
- 7) 山口喬, "セラミックスの製造プロセス VII. セラミックス粉体の評価", セラミックス, **18**, 62 (1983)
- 8) 杉本忠夫, "単分散コロイド粒子の造り方とその背景", 表面, **22**, 177 (1984)
- 9) Barringer, E.A., and Bowen, H.K., "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse  $\text{TiO}_2$  Powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199, (1982).
- 10) 化学工学会編, "微粒子制御", 槇書店, (1996)
- 11) 高橋順一, "I, 最近の微粒子制御技術、第1章 微粒子製造法、1.1 気相, 液相, 固相からの合成", 粉体工学会誌, **29**, 286 (1992)
- 12) 奥山喜久夫、島田学, "I, 最近の微粒子制御技術、第2章 大きさの制御(2)、2.1 気相, 液相, 固相からの合成(2)", 粉体工学会誌, **29**, 701 (1992)
- 13) Matijevic, E., and Hsu, W.P., "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds", *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 506 (1987).
- 14) Kallay, N., and Fischer, I., "A Method for Continuous Preparation of Uniform Colloidal Hematite Particles", *Colloids Surfaces*, **13**, 145 (1985).
- 15) Matijevic, E., Budnik, M., and Meites, L., "Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution", *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 302 (1977).



- 16) Santacesaria, E., Tonello, M., Storti, G., Pace, R.C., and Carra, S., "Kinetic of Titanium Dioxide Precipitation by Thermal Hydrolysis", *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 44 (1986).
- 17) Yoldas, B.E., "Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803 (1973).
- 18) Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N., Yoshida, K., and Matsushita, N., "Preparation of Monodisperse, Spherical Alumina Powders from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263 (1991).
- 19) Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 20) Helden, A.K.V., Jansen, J.W., and Vrij, A., "Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents", *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 354 (1981).
- 21) Bogush, G.H., Tracy, M.A., and Zukoski, C.F., "Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction", *J. Non-Crystalline Solids*, **104**, 95 (1988).
- 22) Harris, M.T., Brunson, R.R., and Byers, C.H., "The Base-Catalyzed Hydrolysis and Condensation Reactions of Dilute and Concentrated TEOS Solutions", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 397 (1990).
- 23) Bailey, J.K., and Macartney, M.L., "Formation of Colloidal Silica Particles from Alkoxides", *Colloids Surfaces*, **63**, 151 (1992).
- 24) Ogihara, T., Ikemoto, T., Mizutani, N., Kato, M. and Mitarai, Y., "Formation of Monodispersed Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Powders", *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771 (1986).
- 25) Jean, J.H., "Synthesis of Monodispersed Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Powder", *J. Mater. Sci.*, **25**, 1013 (1990).
- 26) Ikemoto, T., Uematsu, K., Mizutani, N., and Kato, M., "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**, 261 (1985).
- 27) Jean, J.H. and Ring, T.A., "Processing Monosized TiO<sub>2</sub> Powders Generated with HPC Dispersant", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 1574 (1986).
- 28) Ogihara, T., Mizutani, N. and Kato, M., "Growth Mechanism of Monodispersed ZrO<sub>2</sub> Particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 421 (1989).
- 29) Lerot, L., Legrand, F., and de Bruycker, P., "Chemical Control in Precipitation of Spherical Zirconia Particles", *J. Mater. Sci.*, **26**, 2353 (1991).



- 30) Kumazawa,H., Hori,Y., and Sada,E., "Synthesis of Spherical Zirconia Fine Particles by Controlled Hydrolysis of Zirconium Tetrabutoxide in 1-propanol", *Chem. Eng. J.*, **51**, 129 (1993).
- 31) Sapieszko,R.S., and Matijevic,E., "Preparation of Well-Defined Colloidal Particles by Thermal Decomposition of Metal Chelates", *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 405 (1980).
- 32) Gherardi,P. and Matijevic,E., "Homogeneous Precipitation of Spherical Colloidal Barium Titanate Particles", *Colloids Surfaces*, **32**, 257 (1988).
- 33) Kim,M.J. and Matijevic,E., "Preparation of Uniform Submicrometer Particles of Calcium Titanate and Lead Niobate by Replacement Reaction", *J.Am.Ceram.Soc.*, **77**, 1950 (1994).
- 34) Kim,M.J. and Matijevic,E., "Preparation and Characterization of Uniform Submicrometer Lead Titanate Particles", *Chem.Mater.*, **1**, 363 (1989).
- 35) Irani,R.R., and Callis,C.F., "Particle Size: Measurement, Interpretation and Application", pp.39-45, Wiley, New York, (1963).
- 36) Nielsen,A.E., "Kinetics of Precipitation", pp.29-39, (1964), Pergamon Press, Oxford.
- 37) Hidber,P.C., Graule,T.J., and Gauckler,L.J., "Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions", *J.Am.Ceram.Soc.*, **79**, 1857 (1996).
- 38) Siffert,B., Jada,A., Eleli-Letsango,J., "Stability Calculations of TiO<sub>2</sub> Nonaqueous Suspensions: Thickness of the Electrical Double Layer", *J.Am.Ceram.Soc.*, **79**, 1857 (1996).
- 39) Look,J.L., and Zukoski,C.F., "Alkoxy-derived Titania Particles : Use of Electrolytes to Control Size and Agglomeration Levels", *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**, 1587 (1992).
- 40) Zhang,J., and Buffle,J., "Kinetics of Hematite Aggregation by Polyacrylic Acid: Importance of Charge Neutralization", *J. Colloid Interface Sci.*, **174**, 500 (1995).
- 41) Mates,T.E., and Ring,T.A., "Steric Stability of Alkoxy-Precipitated TiO<sub>2</sub> in Alcohol Solutions", *Colloids Surfaces*, **24**, 299 (1987).
- 42) 荻原隆、水谷惟恭, "エマルション法によるセラミックス単分散粒子の合成", 無機マテリアル, **3**, 177 (1996).
- 43) Osseo-Asare,K., and Arriagata,F.J., "Preparation of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Non-Ionic reverse Micellar System", *Colloids Surfaces*, **50**, 321 (1990).
- 44) Chang,C.L., and Fogler,H.S., "Kinetic of Silica Particle Formation in Nonionic W/O Microemulsions from TEOS", *AIChE J.*, **42**, 3153 (1996).
- 45) Bogush,G.H. and Zukoski,C.F., "Uniform Silica Particles Precipitation : An Aggregative Growth Model", *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 19 (1991).



## 第2章

# スラグ流式流通管型反応器を備えた新規な微粒子連続合成プロセス

### 2.1 緒言

球形で凝集していない金属酸化物微粒子を合成する方法の一つに、アルコール溶媒中での金属アルコキシドの加水分解反応を利用するアルコキシド法がある。この方法は、原料となる金属アルコキシドの調整が容易であるため高純度の微粒子を得ることができる、常温で反応が進行する等の特長を有する。さらに、反応条件の調整することで生成微粒子の粒径および単分散性を制御することができると期待されている。

アルコキシド法に関する研究の大半はビーカースケールの回分反応器を用いて行われており、装置工学的、特に連続プロセスに関する研究はあまり行われていない。Ring<sup>2)</sup>は回分プロセスに対して、操作コストが高い、生産性が低い、各回分操作ごとに生成微粒子の性状が異なる、等の問題を指摘している。よって、微粒子を高効率で生産するためには連続プロセスの構築が是非とも望まれる。一般に、晶析プロセスにおいては連続攪拌槽型反応器(CSTR)が用いられているが、滞留時間分布が広いために微粒子の成長時間に偏差が生じ、得られる微粒子の粒径分布は広くなる。実際、Lamey ら<sup>3)</sup>はCSTRを用いてTiO<sub>2</sub>微粒子の連続的な合成を試みたが、得られた微粒子の粒径分布は非常に広いものであった。よって粒径分布の狭い、すなわち単分散性の高い微粒子を合成するためには、ピストンフローのような滞留時間分布の狭い反応器を用いる必要がある。

Ring<sup>2)</sup>およびJean ら<sup>4)</sup>は、充填層反応器およびスタティックミキサー反応器を用いてチタニウムエトキシドと水のエタノール溶液を連続的に混合してTiO<sub>2</sub>微粒子を合成する方法を提案した。そして、流量を増加させて反応器内滞留時間を短くするほど狭い粒径分布の微粒子が生成することを明らかにした。van Zyl ら<sup>5)</sup>もまた、スタティックミキサー反応器で溶液を混合した後、攪拌槽型反応器に導入してTiO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>微粒子の熟成を行う反応プロセスを構築し、粒径分布の狭い微粒子を合成した。しかしながら、いずれの方法でも微粒子の熟成成長は回分式の槽型反応器で行っており、微粒子の合成を連続的に行っ



## 2.2 実験

ているとはいい難い。

Ogihara ら<sup>6)</sup>は、スタティックミキサーを用いて微粒子を発生させ、そこから流出した懸濁液を内径 2 mm、長さ 100 m のテフロン管に導入して微粒子の成長を行う装置を提案した。彼らの装置は微粒子発生と成長について完全に連続とすることができる。しかしながら、管内の流れは層流連続流れであり、流速分布によって軸方向混合拡散が生じるため、微粒子の管内滞留時間に分布があり、結果として同じ反応条件での回分式の場合に比べて生成微粒子の単分散性は悪くなるという問題がある。

すなわち、微粒子連続合成プロセスに関しては、単分散性の向上を目指した装置工学的改良が望まれているのが現状である。

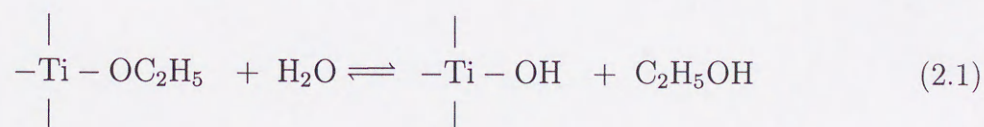
本章では、従来の連続プロセスにおいて生成微粒子の粒径分布の原因であった、管内の軸方向混合を防ぐ方法として、管内に窒素ガスを注入して流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させる反応器を導入して、単分散である酸化チタン微粒子の連続合成を可能とするプロセスを構築すると共に、その有効性を実証する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 反応

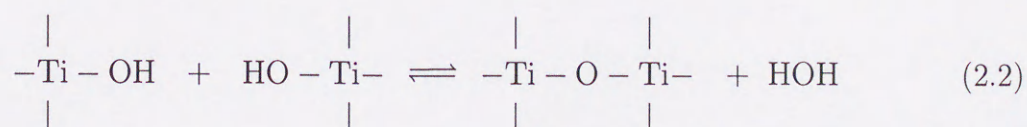
反応系として、チタニウムテトラエトキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (東京化成工業, 94%) と水を出発原料とする酸化チタンの合成反応を用いた。溶媒には、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  と同一のアルキル基を持つエタノール (和光純薬) を用いた。この反応は、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の加水分解と、加水分解種の縮合から成る。

加水分解反応



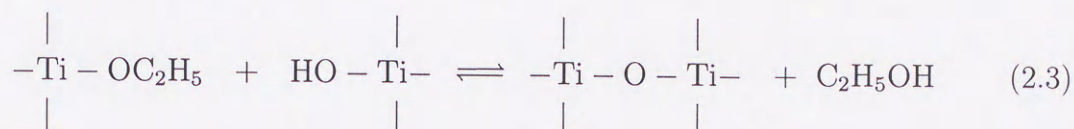
縮合反応

脱水

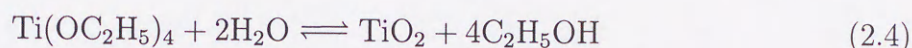




脱アルコール



総括反応は次式のように記述される。



生成した  $\text{TiO}_2$  のうち、エタノールに対する溶解度を上回った過飽和分  $\text{TiO}_2(\text{ss})$  が固体粒子  $\text{TiO}_2(\text{solid})$  として析出する。



粒子の生成は、(2.4) の反応が平衡に達するまで進行する。

試薬の取扱いおよび反応物濃度は以下のようにした。まず、エタノールはモレキュラーシーブス 3A1/16 (和光純薬) を用いてあらかじめ脱水をした。 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の初期濃度をそれぞれ  $0.1, 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  とした。また、生成微粒子の凝結を防ぐ分散剤としてヒドロキシプロピルセルロース (HPC) (東京化成工業) を  $1.25 \text{ g dm}^{-3}$  添加した。反応温度は  $25^\circ\text{C}$  とした。

上記の条件において、回分反応器を用いて体積  $180 \text{ cm}^3$ 、攪拌速度  $300 \text{ rpm}$ 、反応時間  $120 \text{ min}$  として合成した微粒子<sup>7)</sup> の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Figure 2-1 に示す。平均粒径は  $0.52 \mu\text{m}$  であり、幾何標準偏差は  $1.09$  と単分散であった。X線回折ではピークが観察されず、アモルファスであることが分かった。

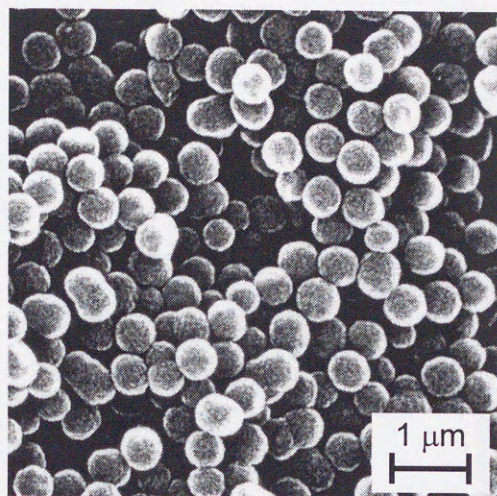
### 2.2.2 微粒子連続合成装置

Figure 2-2 に、本研究で新たに構築した、スラグ流式流通管型反応器を備えた微粒子連続合成プロセスの概略を示す。本装置は主に 1) 原料供給部、2) 溶液混合部、3) 反応部から構成されている。

原料溶液を入れるための容器は除湿したグローブボックス内に設置されている。これは  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  と空気中の水との反応を防ぐためである。容器はタイゴンチューブを介して多チャンネルチュービングポンプ (太陽科学工業、DECARF N-10) に接続されている。また、窒素を含むガスポンベは、シリカゲルを含む充填層、チュービングポンプの順に接



## 2.2 実験



$$d_{av} = 0.52 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.09$$

Figure 2-1 SEM photograph of  $\text{TiO}_2$  particles by batch reactor.  
 $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{HPC}] = 1.25 \text{ g dm}^{-3}$ .

続されている。

2つの反応溶液の混合に用いる混合器はY字型で、充填層の取付けが可能である。充填層はガラス製で、直径0.2 mmのガラスビーズが充填しており、空隙率は0.49である。充填層は任意の内径および長さに変換可能である。混合器は、クールニクス（YAMATO、CTE20A）によって25℃に設定された超音波槽（シャープ、UT-205）内に設置されており、超音波を照射することによって溶液の混合を促進しつつ、充填層内のガラスビーズ上に固体粒子が析出して充填層が目詰まりするのを防いでいる。なお、チュービングポンプと混合器とはタイゴンチューブを介して接続されているが、恒温槽に浸される部分を十分長くしている。これは混合前に溶液を設定温度にするためである。

微粒子の成長を行わせる熟成管はテフロン製であり、外径20 cmの亚克力管に巻き付けられ、クールニクスによって25℃に設定されている恒温槽内に設置される。熟成管は任意の内径および長さのものに変換可能である。熟成管の入口には窒素ガスを注入するための流路が設けられており、必要に応じてスラグ流を形成させることが可能になってい



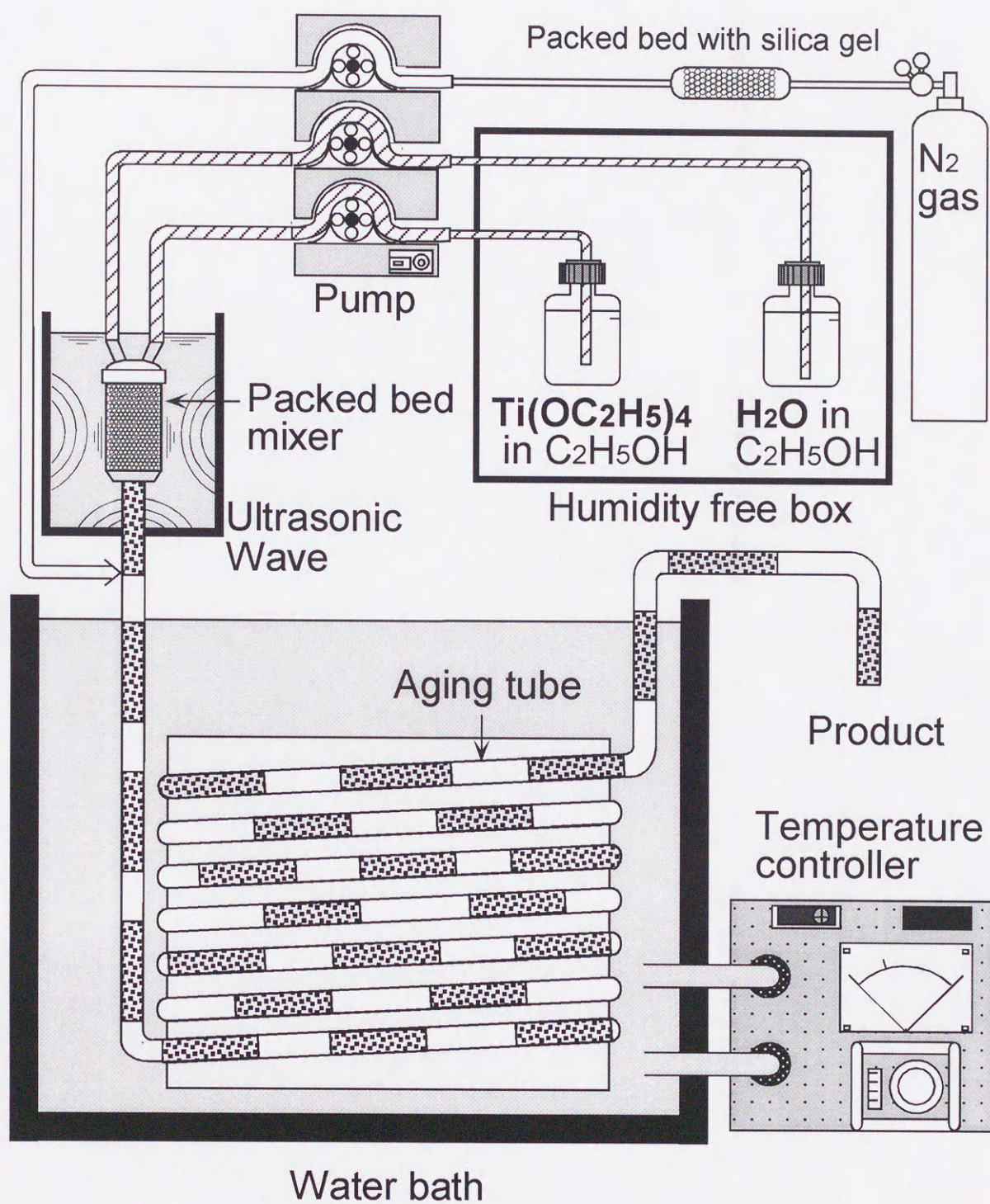


Figure 2-2 Continuous process using slug flow tubular reactor.



## 2.2 実験

る。気体と液体の流量比が1:2であるとき、気体スラグと液体スラグの長さは各々約1.5 cm, 3cmである。

### 2.2.3 操作

実験は、以下の操作手順で行う。

グローブボックス内に窒素ガスを導入するとともに、シリカゲルを設置して相対湿度3%以下まで除湿する。溶液の調製に使用するガラス器具および容器は全て硫酸を用いて洗浄した後、乾燥させる。

ボックス内で、混合後所定濃度になるように $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液を調製し、容器の中に入れる。HPCは $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -エタノール溶液側に添加しておく。

実験開始前に窒素ガスを混合器および熟成管に通し、空気を押し出す。その後、2つの溶液を所定流量で連続的に混合器に供給する。スラグ流とする場合には、気体と液体の流量比が1:2となるように窒素ガスを熟成管に供給する。

最初の懸濁液が熟成管出口を流出したときから、8時間の連続運転を行う。その間、1時間毎に約1 mlの懸濁液を採取する。

### 2.2.4 測定

試料の分析およびデータの獲得手順をFigure 2-3に示す。採取した粒子懸濁液を孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター（ADVANTEC、セルロースアセテート）でシリンジを用いて加圧ろ過する。その後、乾燥窒素ガスを通過させ、残留液を押し出すとともに固体粒子を仮乾燥させる。

フィルター上に残った固体は、105℃で24時間乾燥させる。そして、走査型電子顕微鏡（SEM）（日立製作所、H-8010型）にて写真撮影を行い、デジタルノギス（MITUTOYO, Series500）を用いて約200個の粒子について粒径を測定し、平均粒径および粒径の幾何標準偏差を算出する。

$$\text{平均粒径} \quad d_{\text{av}} = \frac{\sum_i d_i}{n} \quad (2.6)$$

$$\text{幾何標準偏差} \quad \sigma_g = \exp \left( \sqrt{\frac{\sum_i (\ln d_i - \ln d_{\text{av}})^2}{n}} \right) \quad (2.7)$$

$n$ は測定粒子数である。



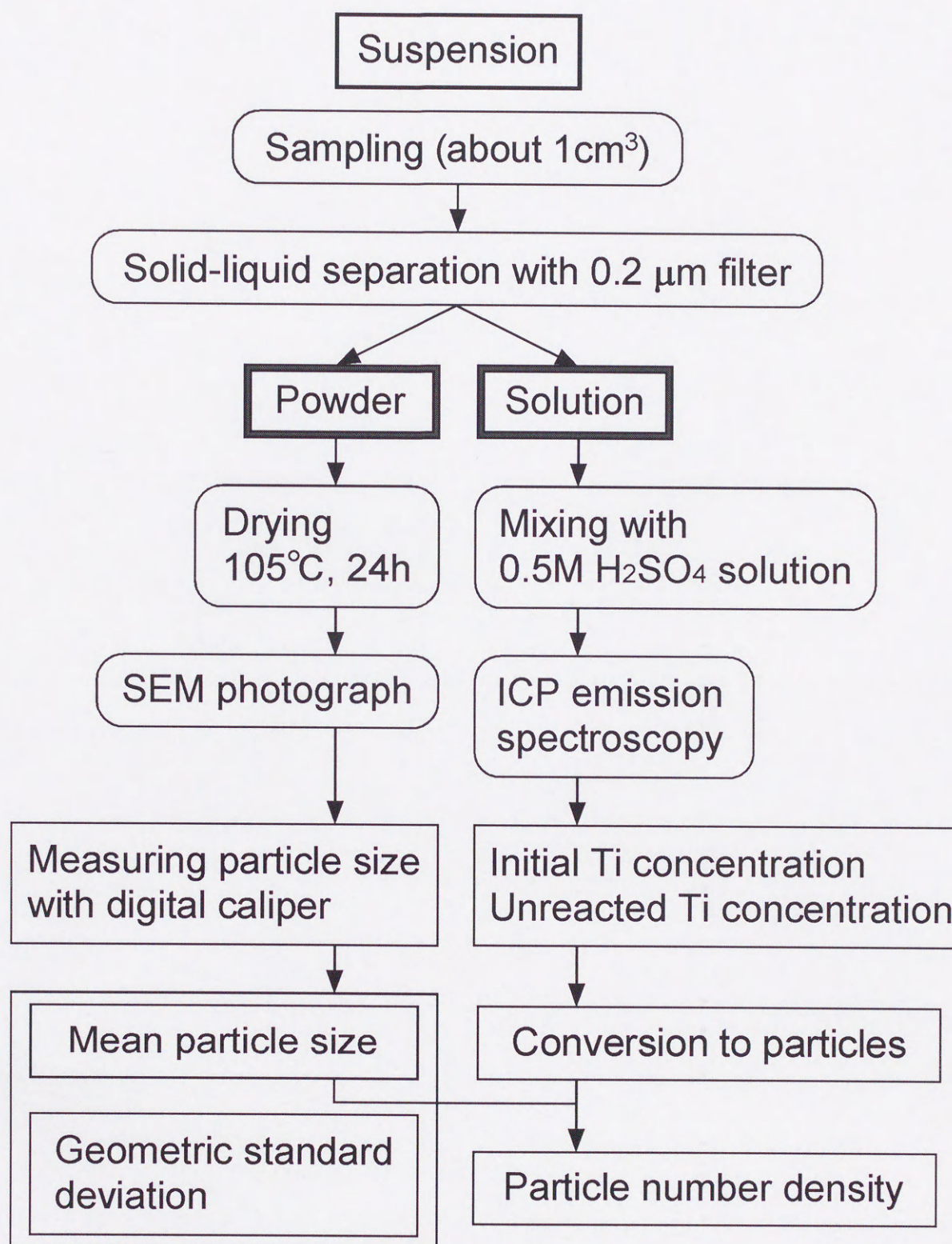


Figure 2-3 Evaluate procedure.



## 2.3 結果と考察

ろ液は、 $2.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸水溶液 20 ml と混合した後、100 ml として  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸水溶液とする。これは、反応が更に進行して新たに固体粒子が発生するのを防ぐためである。さらに、反応開始前のエタノール溶液から採取した試料についても同様に硫酸水溶液を調製する。これらの溶液について、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析 (SHIMAZU, ICPS-III) を用いて、初期 Ti 濃度  $C_0$  および未反応 Ti 濃度  $C_{\text{unreact}}$  を測定し、粒子への転化率を算出する。

$$\text{粒子への転化率} \quad x = \frac{C_0 - C_{\text{unreact}}}{C_0} \quad (2.8)$$

微粒子懸濁液中の粒子個数密度は、平均粒径および粒子への転化率から算出する。

$$\text{粒子個数密度} \quad N_T = \frac{6xMC_0}{\pi d_{\text{av}}^3 \rho} \quad (2.9)$$

ここで、酸化チタンの分子量  $M = 79.9$ 、固体密度  $\rho = 3.1 \text{ g cm}^{-3}$  である。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 管内の流れが層流連続流れの場合

#### 充填層内滞留時間の影響

アルコキシド法においては、金属アルコキシドあるいは水を含む2つのエタノール溶液を混合することで反応を開始させる。一般に、溶液を混合してから微粒子が発生するまでに誘導期間が観察される。この誘導期間の間に溶液の混合が不十分であると局所的に過飽和が生じる。このため、溶液全体で粒子発生が起こるのではなく、過飽和となったところで反応が進行することになる。つまり、混合の程度によって局所過飽和の程度が異なるので、微粒子の生成速度は溶液が完全に混合された場合と異なる。ゆえに、溶液全体で均一に反応を進行させるためには反応初期において溶液を十分に混合することが必要である。本連続装置では、充填層を用いて溶液の混合を行っている。充填層内を流れる流量が等しい場合、長さを長くして充填層内滞留時間を長くするほど、溶液の混合状態が良好になると考えられる。そこで、充填層の長さを変更して、充填層内滞留時間が生成微粒子の性状に与える影響を検討する。

Figure 2-4 に充填層内滞留時間の (a) 平均粒径、(b) 粒子への転化率、(c) 粒子個数密度および (d) 幾何標準偏差への影響を示す。この場合、流量は  $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、熟成管の直径を 2



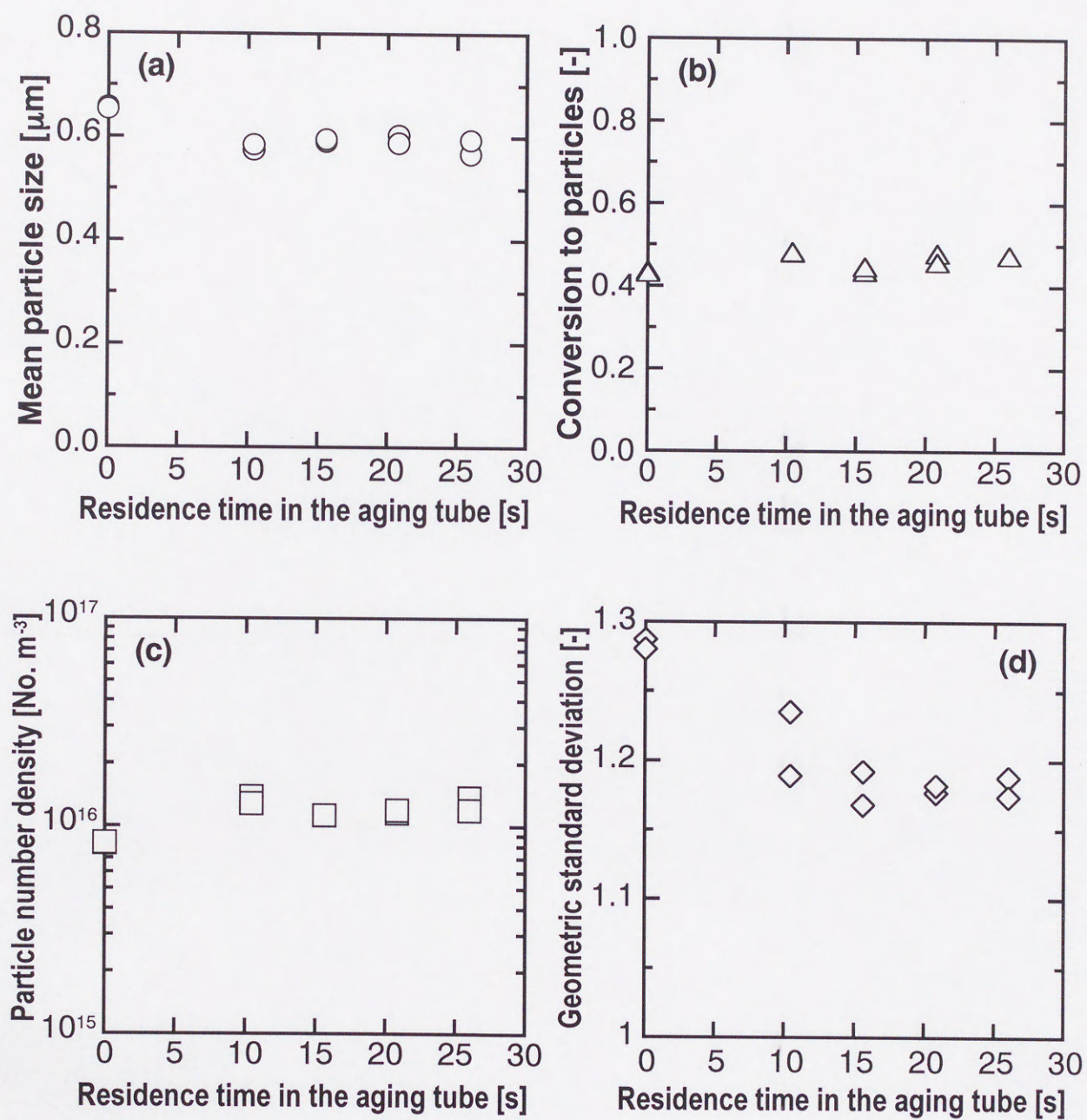


Figure 2-4 Effect of residence time in the packed bed.



### 2.3 結果と考察

mm、その長さを 100 m としたので、いずれの操作条件でも熟成管内での Reynolds 数は 15.1、滞留時間は約 150 min (9000 s) である。粒子への転化率は充填層内滞留時間によらずほぼ一定であった。これは、反応の平衡は初期混合状態には影響されないためと考えられる。平均粒径は充填層内滞留時間が 0 秒の場合のみ大きく、10 秒以上ではほぼ同じであった。一方、粒子個数密度は充填層内滞留時間が 0 秒の場合のみ少なく、10 秒以上ではほぼ同じであった。これは次のように考えることができる。溶液の初期混合状態が良くなると、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  分子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子の接触頻度が大となり、加水分解速度は高くなる。このため、反応初期に発生する粒子の数は多くなる。実験結果から粒子への転化率はほぼ一定、すなわち最終的に微粒子になる  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の量は一定である。よって、粒子の発生に使用される  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の量が増大すると粒子 1 個当たり成長に使用される量は減少するため、平均粒径は小さくなる。幾何標準偏差は、充填層内滞留時間が短い領域では減少しているが、長い時間ではほぼ同じ値となっている。Figure 2-5 に (a) 充填層がない場合、充填層内滞留時間が (b) 10 秒および (c) 26 秒の場合における微粒子の SEM 写真および粒径分布を示す。SEM 写真および粒径分布の両方から、充填層内滞留時間が長くなるほど粒径が揃っていることが分かる。これらの結果から、溶液の初期混合状態が生成微粒子の性状に影響を与えることがわかる。本装置においては、幾何標準偏差を小さくするためには充填層内滞留時間を 16 秒以上とする必要がある。しかし、極端に長い充填層を用いると充填層内で固体粒子がガラスビーズ上に析出して目詰まりが生じるため、あまり長くすることはできない。そこで、以下の実験では、本実験条件の中で最も長い熟成管内滞留時間 26 秒を採用した。

#### 熟成管内レイノルズ数の影響

流量に比例させ熟成管の長さを変更することで、管内滞留時間を 150 min で一定にしたまま Reynolds 数を変化させ、幾何標準偏差に及ぼす影響を検討した。Figure 2-6 に熟成管内の Reynolds 数と (a) 平均粒径、(b) 粒子への転化率、(c) 粒子個数密度および (d) 幾何標準偏差との関係を示す。Reynolds 数の増加に伴い幾何標準偏差は増大した。管内の流れが層流連続流れの場合には管内に流速分布が生じており、Reynolds 数が大きくなるほど軸方向混合量が大きくなる。ゆえに微粒子の滞留時間分布は広くなり、幾何標準偏差が増大すると考えられる。

同じ反応条件での回分操作においては、2.2.1 節で記述したように、幾何標準偏差 1.09



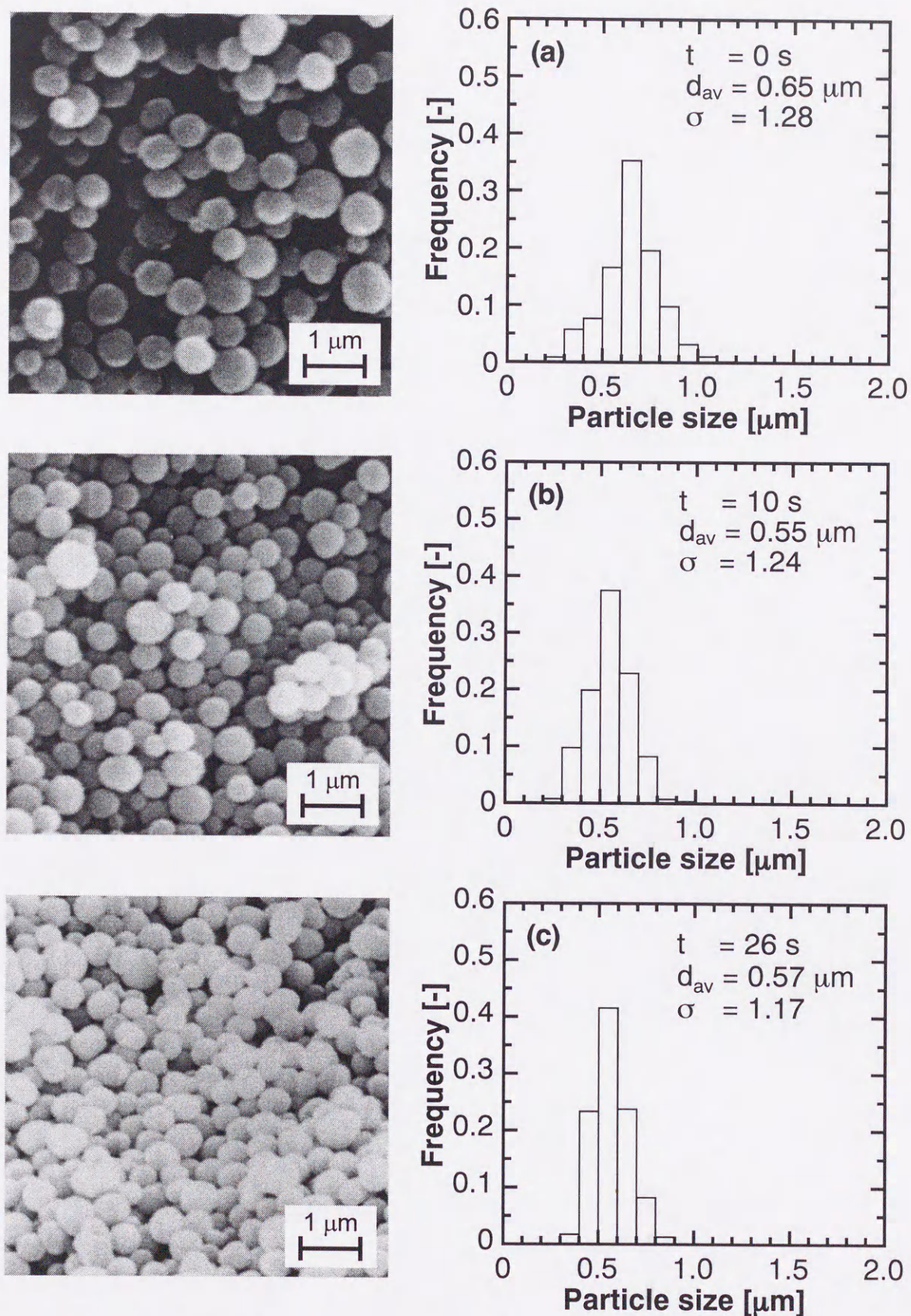


Figure 2-5 Effect of residence time in the packed bed on particle size distribution.



### 2.3 結果と考察

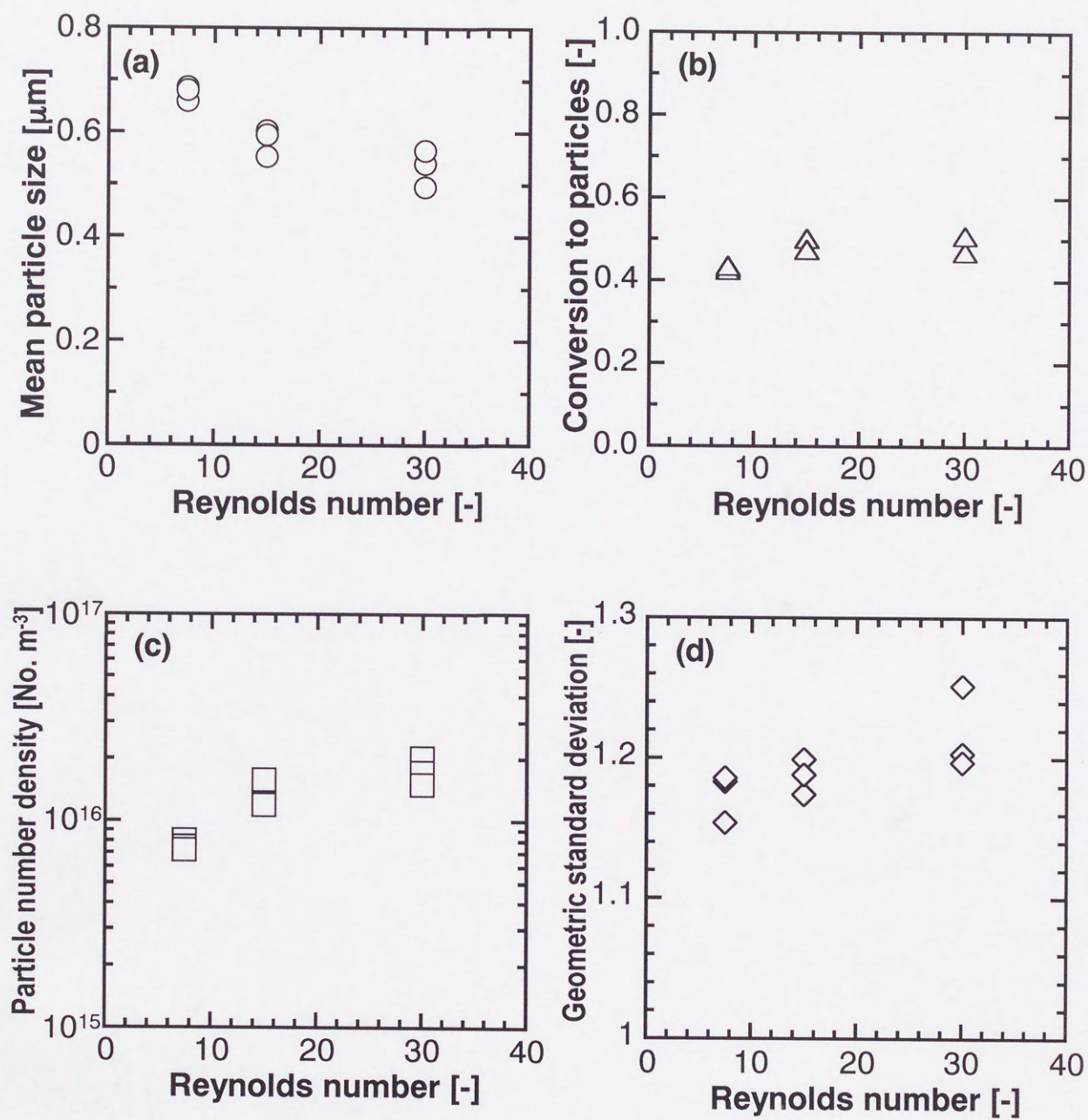


Figure 2-6 Effect of Reynolds number in the aging tube.



をもつ微粒子が合成されている<sup>7)</sup>。連続操作において得られる微粒子の幾何標準偏差は回分操作で得られる微粒子のものに比べて大きくなっており、回分操作のそれに近づけるためには熟成管内の軸方向混合量を減少させる必要がある。

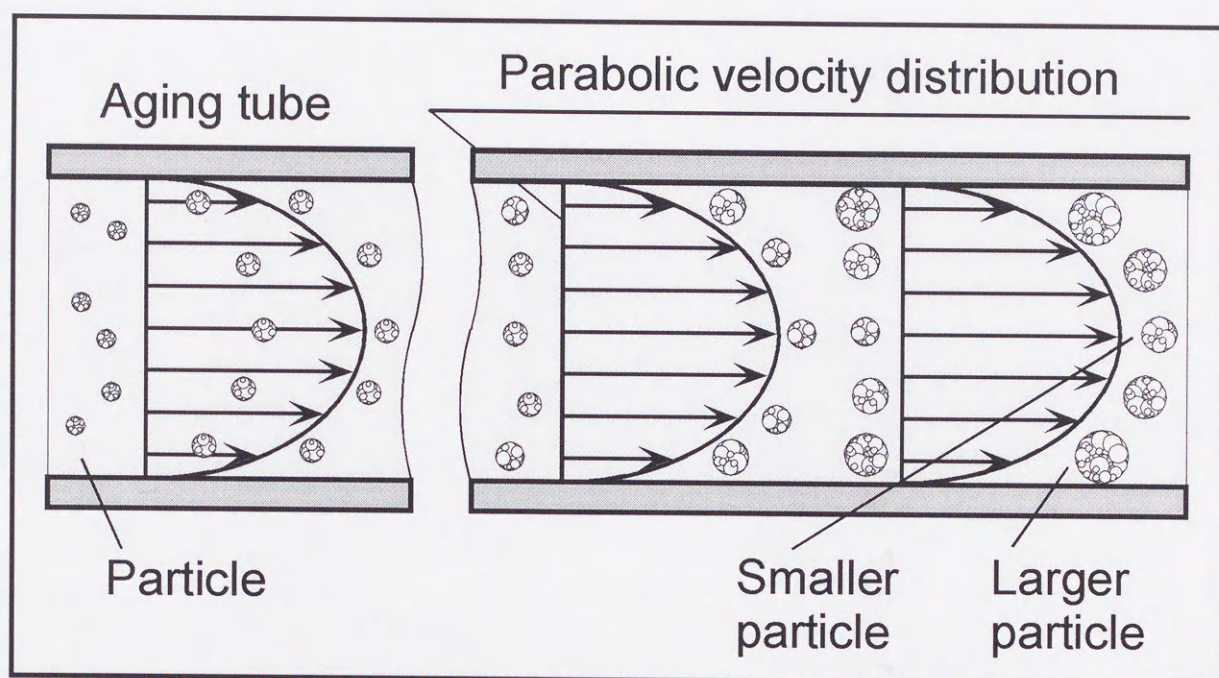
粒子への転化率は、充填層内滞留時間が変化してもほぼ一定であった。これは、反応の平衡は溶液の初期混合の程度には依存しないためと考えられる。平均粒径は Reynolds 数が増加するにつれて減少した。また、粒子個数密度は Reynolds 数が増加するにつれて増大した。これらの結果は次のように考えることができる。Reynolds 数が増加すると、管壁付近を流れる懸濁液に比べて管中央を流れる懸濁液のほうが多く流出することになる。管中央付近は線流速が速く、管内滞留時間、すなわち反応時間が短いため、生成微粒子の粒径は小さい。結果として採取した懸濁液には粒径の小さい粒子の割合が増加するため、平均粒径は減少する。粒子への転化率は一定であるので、平均粒径の減少に伴い、粒子個数密度は増大することとなる。

### 2.3.2 スラグ流の効果

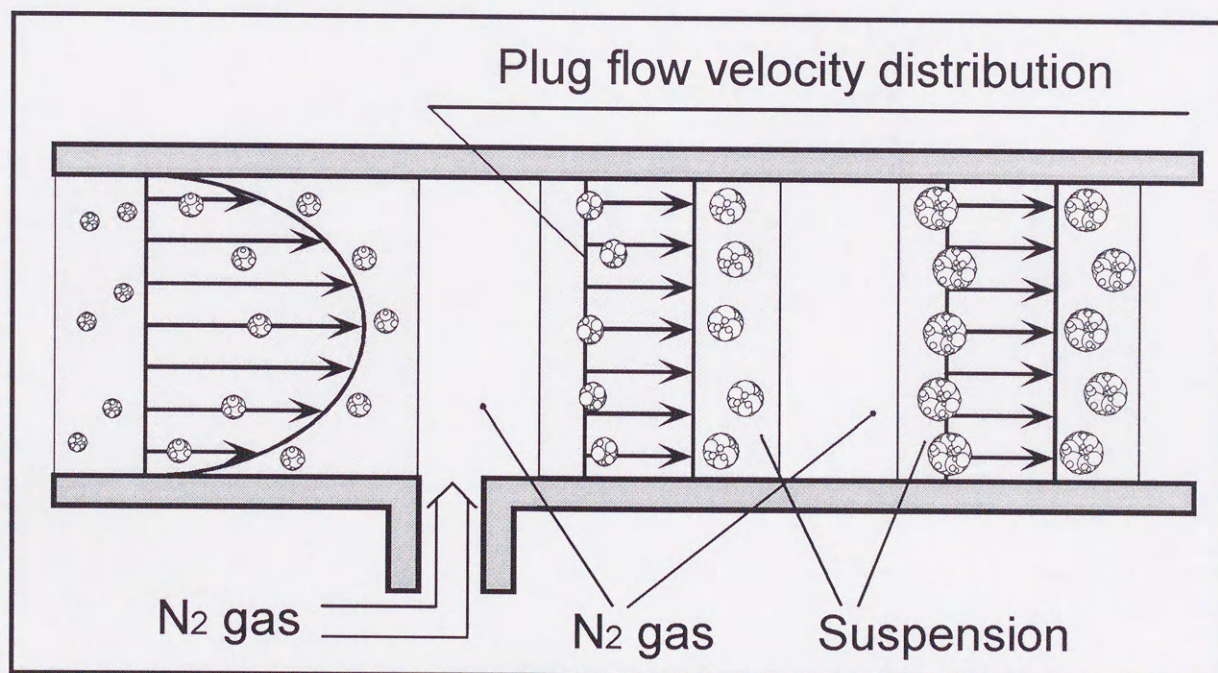
管内の流れが層流連続流れである場合の実験結果 (Figure 2-6) に対する考察から、幾何標準偏差の小さい微粒子を連続的に合成するためには管内の軸方向混合量を減少させれば良いことが分かった。管内の軸方向混合量を減少させるということは、換言すれば、管内の流れをピストンフローに近づけることである。そこで、管内に窒素ガスを連続的に注入することで流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させることにする。

管内の流れが層流連続流れの場合とスラグ流の場合における微粒子生長過程を比較する。Figure 2.3.2に、(a) 層流連続流れおよび (b) スラグ流の場合における微粒子生長プロセスの模式図を示す。管内の流れが層流連続流れである場合には、管内に流速分布が生じている。管の中心付近を流れる微粒子は短い管内滞留時間、すなわち短い反応時間を経て流出するため、粒径は小さいままである。管壁付近を流れる微粒子は、長い反応時間（滞留時間）を経るため、粒径は大きくなる。結果として、管出口で得られる微粒子は粒子生成機構に基づく粒径分布に滞留時間分布が重畳するため、回分式で得られる微粒子より粒径分布は広くなる。一方、スラグ流では、管内に連続的に導入された窒素ガスによって流れは小体積に分割されている。窒素ガスは液体を押しながら移動するため、液体の流れはピストンフローに非常に近い状態になっている。これによって、管内の軸方向混合は防がれており、微粒子の滞留時間分布を無視することができる。スラグ流は、無数の小さな回





(a) laminar continuous flow



(b) slug flow

Figure 2-7 Comparison of particle growth under (a)laminar continuous flow and (b)slug flow condition.



分反応器が同じ線速度で移動している状態と類似している。

Figure 2-8に、管内の流れを層流連続流れおよびスラグ流として得られた微粒子のSEM写真、粒径分布、平均粒径および幾何標準偏差を示す。全流量は $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、充填層の直径を3.5 mm、熟成管の直径を2 mm、その長さを100 mとした。写真および粒径分布から、スラグ流の場合には層流連続流れの場合に比べて粒径が揃っていることが分かる。幾何標準偏差は層流連続流れの1.17に比べ、スラグ流では1.11と飛躍的に向上した。このスラグ流における値は、回分操作で得られる微粒子の1.09に近い値となっている。このように、スラグ流は単分散微粒子の連続合成に有効であることが分かる。

### 2.3.3 熟成管内流量の影響

熟成管内滞留時間を約150 minで一定に保ちながら流量を変化させ、スラグ流条件下で流量と生成微粒子の性状との関係を検討した。熟成管の長さは液体と気体流量の合計に比例するように変更した。結果をFigure 2-9に示す。層流連続流れである場合の結果も比較のために併せて示す。いずれの流量においても、スラグ流を用いて得られた微粒子の幾何標準偏差は層流連続流れの場合に比べて小さくなった。また、流量が変化しても幾何標準偏差はほぼ一定であった。さらに、スラグ流の場合には平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度もまた流量に依存せずほぼ一定の値となった。よって、スラグ流を用いると、より処理量の大きな操作に期待が持てることとなる。

しかしながら、スラグ流としても管内の軸方向混合を完全に消去することはできない。これは、テフロンチューブがエタノールに僅かに濡れ、気体スラグの位置に懸濁液が取り残されるため、隣接液スラグ間で液体混合が生じ、結果として微粒子の熟成管内滞留時間に僅かながら差が生じるからである。この僅かな液体混合が、スラグ流を用いて得られた微粒子の幾何標準偏差が回分反応器で得られた微粒子の1.09を僅かに上回る原因と考えられる。もしも管が溶媒に濡れないならば、気体スラグの位置に残留懸濁液のない理想的なスラグ流を形成させることが可能になり、回分反応と同程度の幾何標準偏差を持つ微粒子を連続的に合成できると期待される。本研究で用いた反応系においては、溶媒であるエタノールは両親媒性であるので、理想的なスラグを形成させることは困難と考えられる。キレート分解法のような溶媒を水とする微粒子合成方法を用いると、テフロンチューブが水をはじくため、理想状態に近いスラグ流を形成させることができると考えられる。



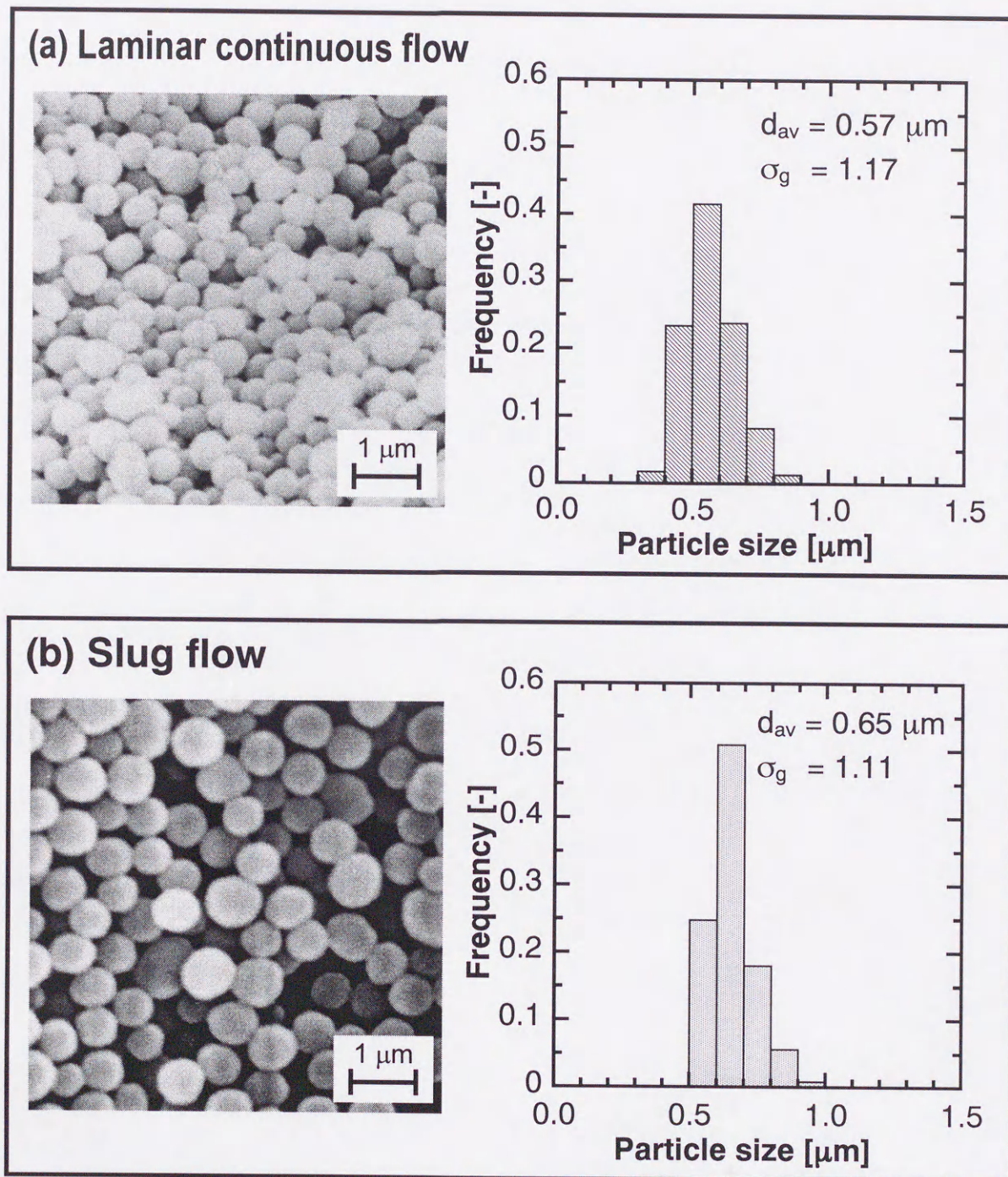


Figure 2-8 Effect of flow condition in the aging tube. (a) laminar continuous flow and (b) slug flow condition.



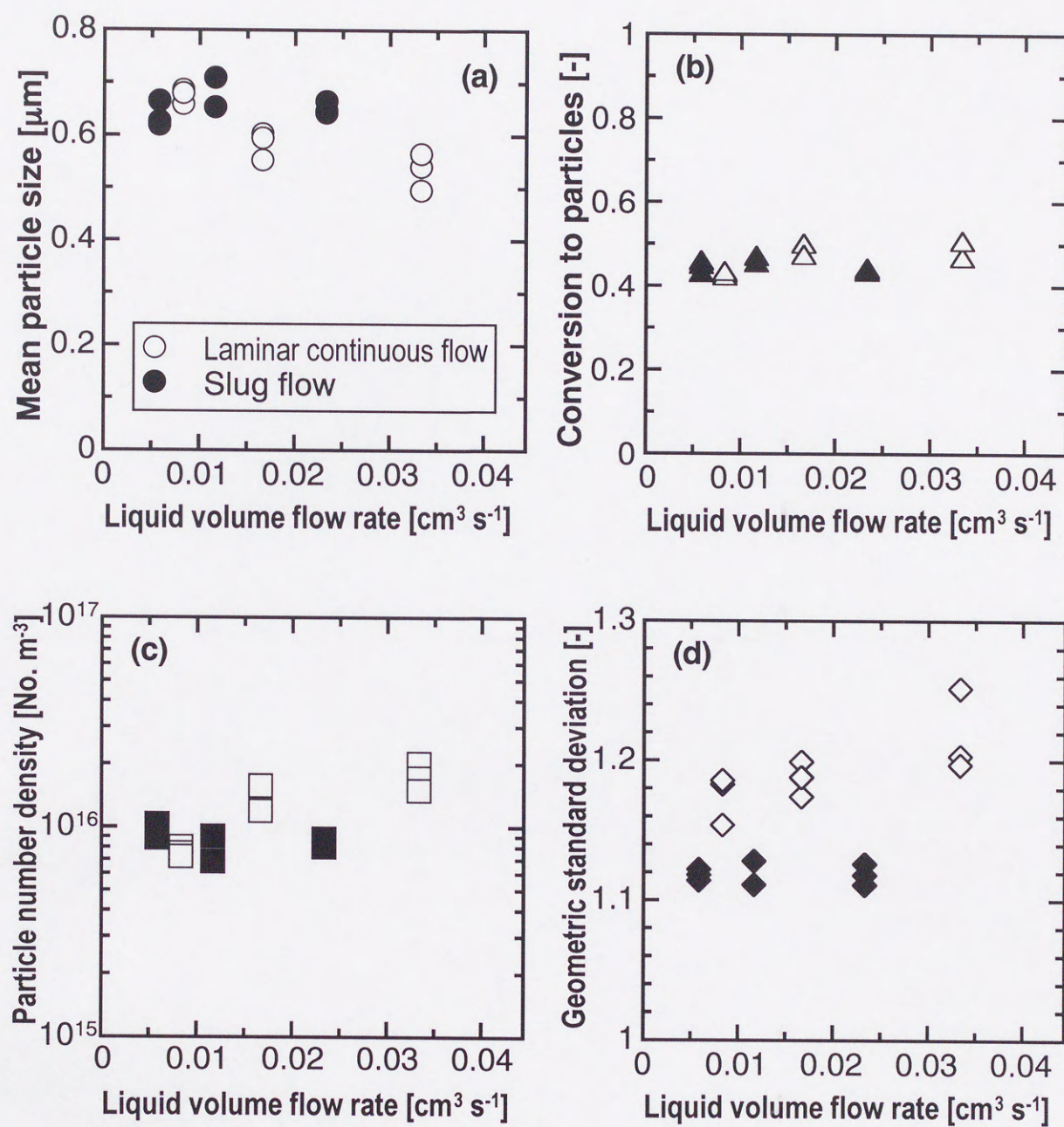


Figure 2-9 Effect of liquid volume flow rate in the aging tube.



## 2.4 結言

### 2.3.4 熟成管直径の影響

熟成管の直径を変更し、(a) 平均粒径、(b) 粒子への転化率、(c) 粒子個数密度および(d) 幾何標準偏差との関係を調べた結果を Figure 2-10 に示す。この場合、全流量は熟成管直径に併せて線流速が一定となるように変更した。例えば、熟成管直径が 2 mm で全流量が  $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  に対して、熟成管直径 3 mm では全流量  $2.25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  とし、線流速をいずれも  $31.8 \text{ cm s}^{-1}$  で一定とした。また、充填層の直径をも熟成管の直径に併せて変更した。すなわち、熟成管直径が 2 mm、充填層直径が 4 mm に対して、熟成管直径 3 mm では充填層直径を 6 mm とした。熟成管直径が 2 mm と 3 mm の場合には、平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度、および幾何標準偏差はいずれの流量においてもほぼ同じ値であった。これは、熟成管直径が 2 mm と 3 mm の場合はスラグ流の形成の程度がほぼ同じためと考えられる。

しかしながら、熟成管の直径が 4 mm の場合にはスラグ流が形成せず、テフロン管にエタノールを溶媒として流すアルコキシド法においては熟成管直径 3 mm が上限であることも分かった。

## 2.4 結言

本章では、管内の軸方向混合拡散を防ぐ方法として、管内に窒素ガスを連続的に注入して流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させる反応器を導入して、単分散な酸化チタン微粒子の連続合成を可能とするプロセスを構築すると共に、その有効性について検討した。

管内の流れが層流連続流れである場合の実験結果から、生成微粒子の幾何標準偏差減少のためには充填層内滞留時間を十分長くする必要があることが分かった。また、熟成管内の Reynolds 数が大きいほど幾何標準偏差が増大することが分かった。

層流連続流れの実験結果を踏まえ、管内の軸方向混合量を減少させるために、管内に窒素ガスを注入して流れをスラグ流とした。スラグ流を用いることで、層流連続流れの場合に比べて管内軸方向混合拡散を著しく減少させることが可能となる。その結果、スラグ流を用いて得られる微粒子は、層流連続流れの場合に比べて幾何標準偏差が著しく小さくなった。その値 1.11 は回分式で得られる微粒子の 1.09 に近い値であった。よって、本装置は単分散微粒子の連続合成に非常に有用であるといえる。



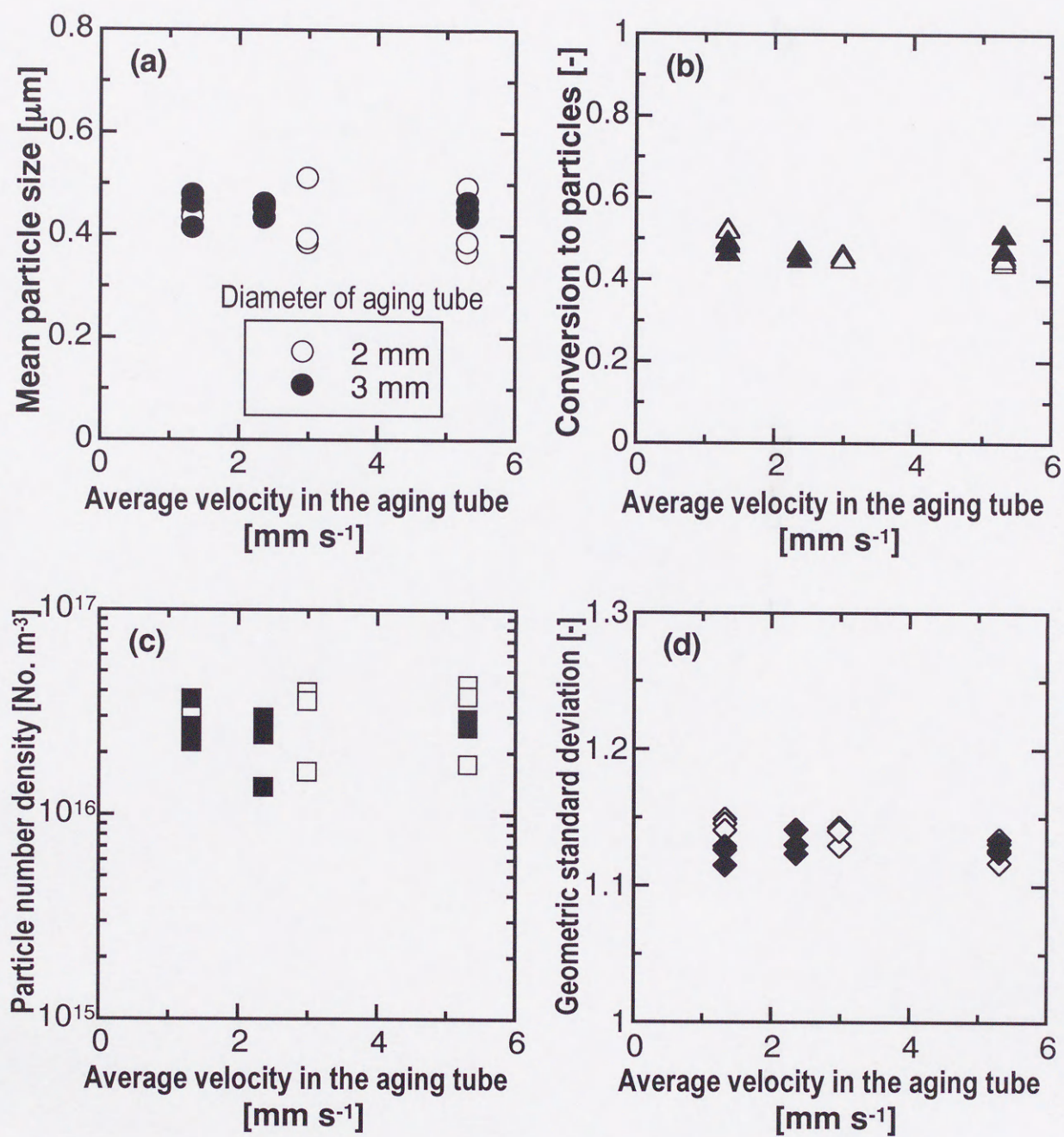


Figure 2-10 Effect of diameter of the aging tube.



## 2.4 結言

スラグ流の場合、流量が増大しても幾何標準偏差はほぼ一定であることが分かった。また、熟成管の直径が2 mmと3 mmの場合には、生成微粒子の性状はほぼ同じであった。

本研究で行った条件のうちで最大の処理量は、熟成管に直径3 mm、長さ100 mのものをを用いた場合の約4 dm<sup>3</sup>-溶液/dayである。これは、約17 g/dayの微粒子生産量に相当する。エタノールを溶媒に用いる本実験系では今までのところはこれ以上の管直径の増大は望めないで、さらなる処理量増大のためには熟成管の数を増加させる必要がある。



## 使用記号

$C_0$	initial $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ concentration,	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{\text{unreact}}$	unreacted $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ concentration,	$\text{mol m}^{-3}$
$d$	particle size,	$\text{m}$
$d_{\text{av}}$	mean particle size,	$\text{m}$
$M$	molecular weight,	
$N_{\text{T}}$	particle number density,	$\text{m}^{-3}$
$x$	conversion to particles,	
<i>Greek</i>		
$\sigma_{\text{g}}$	geometric standard deviation,	
$\mu$	viscosity of suspension,	$\text{Pa s}$



## 引用文献

- 1) Yonemoto, T., Kubo, M., Doi, T., and Tadaki, T., "Continuous Synthesis of Titanium Dioxide Fine Particles using Slug Flow Ageing Tube Reactor", *Trans IChemE*, **75**, 413 (1997).
- 2) Ring, T.A., "Continuous Preparation of Monosized Particles with A Packed Bed Crystallizer", *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1731 (1984)
- 3) Lamey, M.D., and Ring, T.A., "The Effect of Agglomeration in a Continuous Stirred Tank Crystallizer", *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1213 (1988)
- 4) Jean, J.H., Goy, D.M., and Ring, T.A., "Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated TiO<sub>2</sub> Powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1517 (1987)
- 5) van Zyl, A., Smit, P.M., and Kingon, A.I., "A Chemical Reactor System for TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Powder Synthesis", *Mat. Sci. Eng.*, **78**, 217 (1986)
- 6) Ogihara, T., Ikeda, M., Kato, M., and Mizutani, N., "Continuous Processing of Monodispersed Titania powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1598 (1989)
- 7) 米本年邦、高木繁行、土井武之、内田史子、只木楨力, "チタンテトラエトキシドの加水分解による水和酸化チタン微粒子の生成 - 速度と機構 -", 化学工学論文集, **18**, 887 (1992)



## 第3章

# 酸化チタン微粒子の核発生および成長プロセスに関する数学モデル<sup>1)</sup>

### 3.1 緒言

アルコキシド法は、球形で単分散な金属酸化物微粒子を合成する方法の一つである。この方法に関して、反応条件と生成微粒子の粒径および単分散性との関係を調べるために様々な実験的研究が行われている<sup>2-6)</sup>。しかし、これらの関係に対する定量的な理論は確立されておらず、目的となる粒径および単分散性の微粒子を合成するためには、試行錯誤的な実験を重ねることが余儀なくされている。そこで、定量的な評価を行うためには、微粒子の成長機構に関する数学モデルを構築して成長過程を理論的に表現しようとする研究が必要となる。数学モデルは、微粒子の核発生と成長の挙動を予測したり、プロセスの最適操作条件を探索する際に、非常に有効な手段になると期待される。

Matsoukas ら<sup>7, 8)</sup>は、エタノール中で $\text{NH}_3$ 触媒を用いて $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加水分解することによって $\text{SiO}_2$ 微粒子を合成し、そして個数収支式を用いたモノマー付加モデルによって微粒子成長機構を解析した。彼らは、粒子の成長はモノマーの粒子表面への拡散と表面におけるモノマーの析出反応の逐次的なプロセスで進行すると仮定した。平均粒径に対する彼らの計算結果は実験データと良好に一致しており、そして $\text{SiO}_2$ 粒子の成長速度は析出反応によって律速となっていると結論づけた。しかしながら、Blaaderen ら<sup>9)</sup>は、モノマーの析出反応によってのみの粒子成長は疑わしく、ダイマー、トリマー、あるいは小さなオリゴマーの析出反応を考慮する必要があると述べている。

Bogush ら<sup>10)</sup>は、個数収支式を用いた凝集成長モデルによって $\text{SiO}_2$ 微粒子の核発生と成長をモデル化した。彼らは、粒子同士の凝集体が粒子の成長を支配すると仮定し、その凝集速度を拡張 DLVO 理論に基づく粒子間コロイド相互ポテンシャルに関係づけた。彼らはモデルを用いて、粒子個数密度が一定になるまで（これは反応のごく初期に達成される）計算を行い、粒子個数密度の定常値を算出した。そしてその値と物質収支から最終粒径分布を概算し、計算結果は実験データと定性的に一致すると結論づけた。しかしなが



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

ら、彼らの計算結果は定量的予測にまで至っていない。これは、粒子個数密度が一定になるまでの反応初期の計算を行っているのみで、最終平均粒径を直接算出するために必要な長い反応時間にわたる計算を行っているわけではなく、成長過程における粒径分布の変化を追跡していないためと考えられる。しかしながら、彼らのモデルは粒径分布を表現するためには有用であると期待される。ゆえに、反応期間全体にわたって微粒子の核発生および成長プロセスの定量的な表現が可能となるように、モデルを拡張する必要がある。

一方、 $\text{SiO}_2$ 以外の微粒子に対しては、これまでのところ生成プロセスに対する数学モデルはほとんど提案されていない。Jean ら<sup>11)</sup>は Chronomal 解析<sup>12)</sup>をアルコール溶液中での  $\text{TiO}_2$  微粒子の成長に適用した。彼らは、粒子個数密度は一定である、そして粒径は均一であるという仮定に基づき、微粒子の成長速度の表現を試みた。そして、粒子成長はチタニウムエトキシドの拡散によって律速となると結論づけた。この解析方法は平均粒径と粒子への転化率の予測が可能であるが、均一な粒径という仮定のために粒径分布を表現することはできない。また、モデルによって推算された拡散種の大きさが成長している粒子より大きいという矛盾も生じている。

本論文第2章では、スラグ流式流通管型反応器を用いる新規な微粒子連続合成プロセスを構築した。そして回分反応によって得られる微粒子と同程度の幾何標準偏差を持つ単分散  $\text{TiO}_2$  微粒子を連続的に合成した。本章では、Bogush らの提案したモデルを拡張して、微粒子連続合成プロセス内での  $\text{TiO}_2$  微粒子の発生および成長プロセスに関する数学モデルを構築する。そして、モデルによる計算結果を実験データにフィッティングして、平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度および幾何標準偏差の時間変化の表現を試みる。さらに、推算した定数を用いて粒径分布のシミュレーションを試みる。

## 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

液相沈殿法における微粒子の生成プロセスは2つの段階からなる。第一は、均一な溶液から固体が発生する、核発生と呼ばれる段階である。第二は、粒子が大きさを増す、成長と呼ばれる段階である。成長には、反応種が固体粒子表面で反応して析出する、すなわち分子付加による機構と、核同士、核と粒子そして粒子同士の凝集による機構の2つが挙げられる<sup>14)</sup>。

分子付加の場合には、粒子は結晶として成長すると考えられる。しかし、アルコキシド



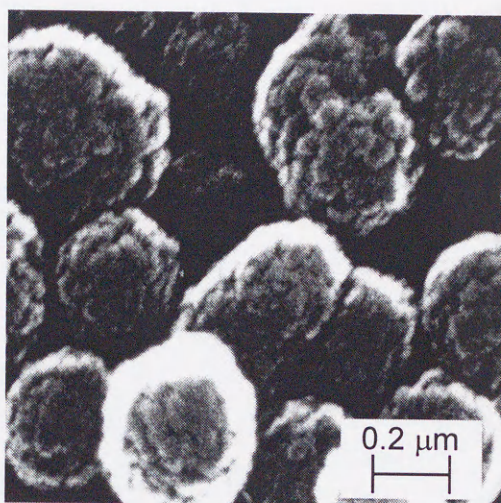


Figure 3-1 SEM photograph of TiO<sub>2</sub> fine particles.

法においては、得られる微粒子は一般に非晶質である<sup>15)</sup>。実際、本プロセスで合成した微粒子に対するX線回折ではピークが見られず、非晶質であることを確認した。また、成長してできたサブミクロンスケールの微粒子は、ナノスケールの微粒子の集合体であると言われている<sup>11, 16)</sup>。得られた微粒子の高倍率SEM写真の一例をFigure 3-1に示す。高倍率では解像度が悪いために像はあまり明瞭ではないが、粒子の表面がでこぼこしていて、小さな粒子の集合体であることが分かる。これらのことから、粒子成長プロセスにおいては、分子付加よりも凝集のほうが支配的であると考えられる。そこで以下では、粒子の生長は核発生と発生した核と粒子の凝集体によって進行すると考え、これらのプロセスに対して説明する。

### 3.2.1 スラグ流式流通管型反応器内の流れ

粒子の生長プロセスについて述べる前に、スラグ流式流通管型反応器内の流れについて考える。反応器内の液流れに対して次の仮定をおく。

- i) 熟成管内では、隣接する液スラグ間での液体混合は起こらない。



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

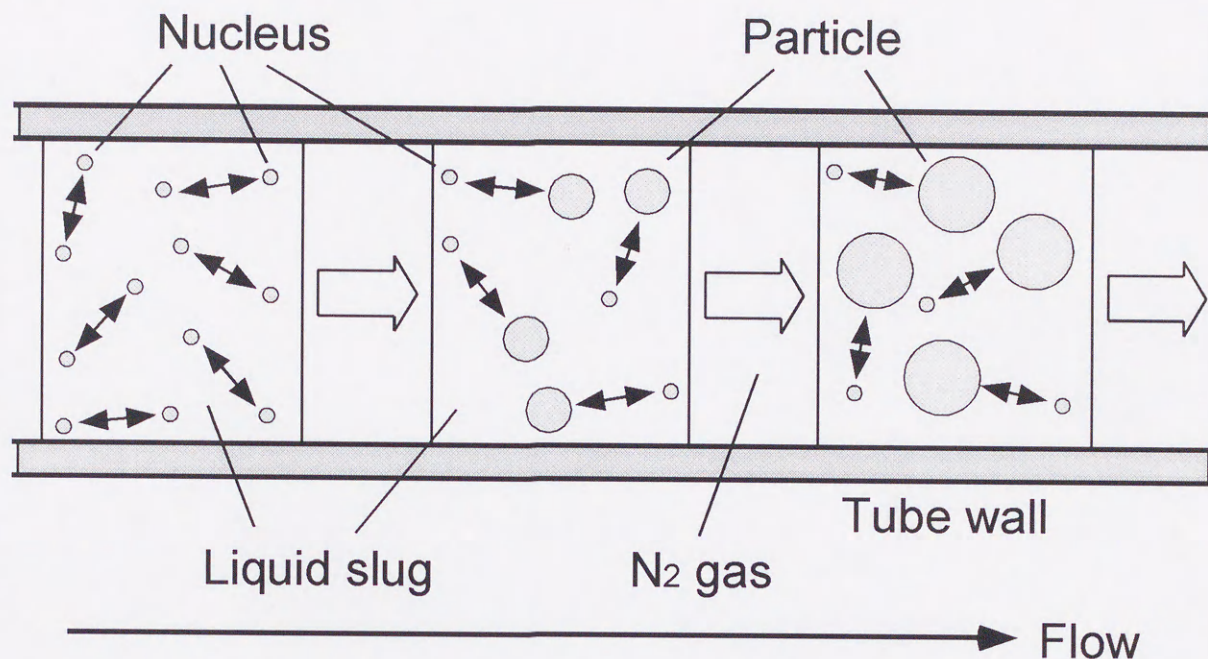


Figure 3-2 Liquid flow in the slug flow tubular reactor.

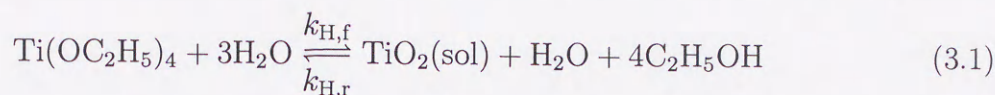
この仮定に基づくと、Figure 3-2に示すように、各々の液体スラグは小さな回分反応器として同じ速度で移動している状態とみなすことができる。これらの液体スラグはいずれも一定の線速度で反応器内を移動し、そして同一の滞留時間で流出することになるので、微粒子は同じ反応時間を経ることになる。管内の線流速は $31.8 \text{ cm min}^{-1}$ で一定であるので、液体スラグの滞留時間は熟成管の長さに比例する。それゆえに、非定常回分反応器における微粒子の核発生と成長プロセスに対して式（時節以降で説明）を誘導し、反応時間を熟成管内滞留時間に置換することで、スラグ流式流通管型反応器における微粒子生長プロセスに適用することができる。

#### 3.2.2 核発生プロセス

本節では、核発生プロセスについて述べる。核発生プロセスに $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解反応を考慮する。 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解は $\text{H}_2\text{O}$ の濃度に関して3次であることが知られ



ている<sup>17, 18)</sup>。このとき、加水分解反応は(3.1)式で表され、 $\text{TiO}_2(\text{sol})$ が生成する。



$k_{\text{H,f}}$ ,  $k_{\text{H,r}}$ はそれぞれ加水分解反応に対する正反応および逆反応の速度定数である。 $\text{TiO}_2(\text{sol})$ はエタノール中へ溶解している $\text{TiO}_2$ を表す。ここで固体粒子の発生に関して次の仮定をおく。

- ii) 加水分解反応で生成した $\text{TiO}_2(\text{sol})$ のうち、飽和濃度 $\text{TiO}_2(\text{sol})_{\text{sat}}$ を上回る過飽和分 $\text{TiO}_2(\text{ss})$ は相転移して非晶質の固体 $\text{TiO}_2(\text{solid})$ になる\*。

この仮定を反応式で表すと以下ようになる。



$k_{\text{S}}$ は固体発生速度定数である。さらに反応の平衡に関して次の仮定をおく。

- iii) 各々の化学種に対する活量はその濃度に比例する。

このとき、式(3.1)の反応の濃度平衡定数 $K_{\text{eq}}$ は次式で与えられる。

$$\frac{k_{\text{H,f}}}{k_{\text{H,r}}} = K_{\text{eq}} = \frac{[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}^4}{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}^2} \quad (3.3)$$

下付き文字eqは反応の平衡を意味する。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は溶媒であるので $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}$ は一定とみなすことができる。また、 $[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}}$ は非晶質固体である $\text{TiO}_2$ の溶解度( $0.004 \text{ mol dm}^{-3}$ )<sup>18)</sup>であり\*\*、一定である。さらに、粒子への平衡転化率 $X_{\text{eq}}$ は次式

$$X_{\text{eq}} = 1 - \frac{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{\text{eq}}}{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0} \quad (3.4)$$

で与えられるので、これを用いて水の平衡濃度は次式で与えられる。

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 X_{\text{eq}} \quad (3.5)$$

式(3.4), (3.5)を用いると、式(3.3)の濃度平衡定数は次式のように変形される。

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}^4}{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 (1 - X_{\text{eq}}) ([\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 X_{\text{eq}})^2} \quad (3.6)$$

\*アルコキシド法によって生成した微粒子は一般に非晶質である。これを加熱すると $300 \sim 450^\circ\text{C}$ でアナターゼへと結晶化し、 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ でルチルへと転移する

\*\*生成した非晶質 $\text{TiO}_2$ は水和水や残留アルコキシドを含んでいるため、ある程度はエタノールに溶解することが可能であると考えられる。



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

よって、 $X_{eq}$ の値が分かると $K_{eq}$ を求めることができる。

第2章2.2.4の測定の節で述べたように、微粒子懸濁液を孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて固体と液体に分離し、このろ液についてICP発光分析でTiの濃度を測定している。このため、懸濁液中に粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子が存在すると、これらの粒子はフィルターを通過し、ろ液と一緒に\*。すなわち、ろ液について測定したTiの量は、未反応のまま残存している $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、エタノール中に溶解している $\text{TiO}_2(\text{sol})$ 、そして粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の総和である。

$$[\text{Ti}] = [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{eq} + [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{sat} + [\text{粒径}0.2\ \mu\text{m}\text{未満の}\text{TiO}_2\text{粒子}] \quad (3.7)$$

ここで、反応平衡時の $[\text{Ti}]$ について、次の仮定をおく。

iv) 反応が平衡に達しているとき、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子は存在しない。

この仮定の妥当性については後述の3.3.6節にて検討する。仮定に基づくと、式(3.7)は以下ようになる。

$$[\text{Ti}] = [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{eq} + [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{sat} \quad (3.8)$$

$[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{sat}$ は既知であるので、 $[\text{Ti}]$ の測定値から $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{eq}$ が求まり、式(3.4)から $X_{eq}$ を計算することができる。この値を用いて、式(3.6)から $K_{eq}$ の値を算出する。Table 3-1に、種々の反応条件に対する平衡転化率および平衡定数の値を示す。 $K_{eq}$ の値は、ばらつきはあるが、ほぼ一定とみなすことができる。ゆえに、これらの平均値である $K_{eq} = 1.79 \times 10^5\ \text{mol}^2\ \text{dm}^{-6}$ を計算で用いることにする。

反応式(3.1), (3.2)に関して、各々の化学種に対する物質収支はそれぞれ次のように与えられる。

$$\frac{d[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]}{dt} = -k_{H,f}[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{H}_2\text{O}]^3 + k'_{H,r}[\text{TiO}_2(\text{sol})][\text{H}_2\text{O}] \quad (3.9)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2\frac{d[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]}{dt} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TiO}_2(\text{sol})]}{dt} &= k_{H,f}[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{H}_2\text{O}]^3 - k'_{H,r}[\text{TiO}_2(\text{sol})][\text{H}_2\text{O}] \\ &\quad - k_S([\text{TiO}_2(\text{sol})] - [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{sat}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

\*実際には、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子が多量に存在する場合は、フィルターの孔が閉塞されるため、これらの粒子もある程度はフィルター上に残る。第4章Figure 4-6参照。



Table 3-1 Concentration equilibrium constant for various reaction conditions.

$[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	$[\text{H}_2\text{O}]$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	$X_{\text{eq}}$ [-]	$K_{\text{eq}}$ [ $\times 10^5$ mol <sup>2</sup> dm <sup>-6</sup> ]
0.10	0.20	0.186	1.86
		0.191	1.88
		0.194	1.91
		0.195	1.92
0.10	0.25	0.304	1.59
		0.315	1.66
		0.323	1.72
		0.332	1.77
0.10	0.30	0.459	1.71
		0.470	1.79
		0.476	1.83
		0.476	1.83
Average			1.79



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

$$\frac{d[\text{TiO}_2(\text{solid})]}{dt} = k_s([\text{TiO}_2(\text{sol})] - [\text{TiO}_2(\text{sol})_{\text{sat}}]) \quad (3.12)$$

ここで、

$$k'_{\text{H,r}} = k_{\text{H,r}}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^4 \quad (3.13)$$

$$[\text{TiO}_2(\text{sol})] = [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} + [\text{TiO}_2(\text{ss})] \quad (3.14)$$

である。式(3.12)は固体発生速度を表す。ここで、

v) 発生する核の半径は $r_1$ で一定である

と仮定して核のモル容積 $v_p$ 、および式(3.12)を用いると、核発生速度 $g(t)$ は次式で与えられる。

$$g(t) = v_p \frac{d[\text{TiO}_2(\text{s})]}{dt} \bigg/ \frac{4\pi r_1^3}{3} \quad (3.15)$$

#### 3.2.3 粒子成長プロセス

粒子成長プロセスについては、以下の仮定をおく。

vi) 核同士、核と粒子、および粒子同士の凝集体によって粒子は成長する。

vii) 凝集体で生まれた新しい粒子は、凝集する2つの粒子に対する質量の合計と等しい質量の球形粒子を形成する。

これらの仮定に基づくと、 $u$ 個の核を含んでいる粒子の半径は $r_1 u^{1/3}$ となる。また、 $u$ 個の核を含んでいる粒子と $v$ 個の核を含んでいる粒子が凝集して $(u+v)$ 個の核を含む新しい粒子を形成するとき、この新しい粒子の半径は $r_1(u+v)^{1/3}$ になる。ここで、凝集速度に関して次の仮定をおく。

viii) 凝集速度はSmoluchowskiの凝集理論で表現される<sup>19)</sup>。

Smoluchowskiの凝集式は次のように記述される。

$$\frac{\partial n(m)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{u=1}^{m-1} \beta(u, m-u) n(u) n(m-u) - n(m) \sum_{u=1}^{\infty} \beta(m, u) n(u) + \delta_m g(t) \quad (3.16)$$

これは、 $m$ 個の固体核から構成される着目粒子に対する個数密度 $n(m)$ の時間変化を表す個数収支式である。右辺第1項は2つの粒子の凝集による着目粒子の生成を、第2項は他



の粒子との凝集による着目粒子の消失を表す。第3項は核発生を表しており、 $g(t)$ は核発生速度である。 $\delta_m$ は $m=1$ すなわち核に対して1、 $m \geq 2$ すなわち凝集体に対しては0である。また、 $\beta(u, v)$ は粒径 $r_u$ と $r_v$ の粒子に関する二成分凝集速度定数である。ここで、凝集速度定数に関して次の仮定をおく。

ix) 二成分凝集速度定数はコロイド相互作用ポテンシャルに関連付けられる。

このとき、二成分凝集速度定数は次式のように記述される<sup>20)</sup>。

$$\beta(u, v) = \frac{2k_B T (r_u + r_v)^2}{3\mu r_u r_v W(u, v)} \quad (3.17)$$

ここで、 $k_B$ は Boltzmann 定数 ( $=1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )、 $T$ は粒子懸濁液の温度 ( $= 298 \text{ K}$ )、 $\mu$ は懸濁液の粘度である。懸濁液の粘度には、エタノールの物性値  $1.2 \text{ mPa s}$  を用いる。 $r_u$ は $u$ 個の核を含む粒子の半径である。 $W(u, v)$ は粒径 $r_u$ と $r_v$ の粒子の間の安定度比であり、次式で与えられる<sup>20)</sup>。

$$W(u, v) = (r_u + r_v) \int_{r_u+r_v}^{\infty} \frac{\exp(V/k_B T)}{R^2} dR \quad (3.18)$$

$R$ は粒子間距離である。 $V$ は半径 $r_u$ と $r_v$ の粒子に対する相互作用ポテンシャルである。これは次式のように、

$$V = V_A + V_E + V_S \quad (3.19)$$

van der Waals 力  $V_A$ 、静電的反発力  $V_E$ 、溶媒和相互作用斥力  $V_S$  の総和に等しい。

半径 $r_u$ と $r_v$ の2つの粒子に対する van der Waals 力は次式で与えられる。

$$V_A = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{2r_u r_v}{R^2 - (r_u + r_v)^2} + \frac{2r_u r_v}{R^2 - (r_u - r_v)^2} + \ln \left\{ \frac{R^2 - (r_u + r_v)^2}{R^2 - (r_u - r_v)^2} \right\} \right] \quad (3.20)$$

$A_H$ は Hamaker 係数である。Hamaker 定数には HPC を添加した際の  $\text{TiO}_2$  に対する文献値  $A_H = 1.6 \times 10^{-20} \text{ J}$  を用いる<sup>21)</sup>。

静電的反発力は次式で与えられる。

$$V_E = 4\pi\epsilon\epsilon_0\psi_0^2 \left( \frac{2r_u r_v}{r_u + r_v} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa(R - r_u - r_v))}{R} \quad (3.21)$$

$\epsilon$ は溶媒の誘電率であり、エタノールの物性値 25 を用いる。 $\kappa$ は Debye-Huckel 定数である。この値は、電解質がない場合には、異なる  $\text{H}_2\text{O}$  濃度条件に対してもほぼ一定であると考えられるので、文献値  $1.5 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  を用いる<sup>22)</sup>。 $\psi_0$ は表面ポテンシャルであり、未知定数とする。



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

溶媒和相互作用斥力は次式で与えられる。

$$V_S = \pi A_S l \left( \frac{2r_u r_v}{r_u + r_v} \right) \exp \left( -\frac{R - r_u - r_v}{l} \right) \quad (3.22)$$

減衰距離  $l$  および pre-exponential 定数  $A_S$  は未知定数として取り扱う。溶媒和相互作用は、粒子の表面に吸着した水分子による粒子間の反発力を表す。減衰距離  $l$  は反発力の及ぶ距離を表す定数である。水の初期濃度が高くなると、粒子の表面に吸着する水分子の数が増加するため、減衰距離  $l$  の値が大きくなると考えられる。そこで、水の初期濃度が違う場合には異なる定数として取り扱うことにする。

安定度比を計算する際、Bogush らは式 (3.18) の代わりに次式で表される近似式を用いている。

$$\frac{W(u, v)}{W(1, 1)} = \frac{r_{11}}{r_{uv}} \frac{r_u}{r_v} \exp \{ J(r_{uv} - r_{11}) \} \quad (3.23)$$

$$r_{u,v} = \frac{2r_u r_v}{r_u + r_v} \quad (3.24)$$

そして、 $J$  の値は  $\ln \{ (W(u, v)/W(1, 1))(r_{uv}/r_{11})(r_v/r_u) \}$  対  $(r_{uv} - r_{11})$  のプロットの傾きから求めている。このプロットの一例を Figure 3-3 に示す。これは、 $u=v$  として、定数の値をそれぞれ  $r_1 = 5 \text{ nm}$ 、 $\psi_0 = 12 \text{ mV}$ 、 $A_S = 1.5 \times 10^{-3}$  として、 $l$  の値を変化させた場合の計算結果である。 $u=v$  のとき、 $(r_{uv} - r_{11}) = r_u - r_1$  となるが、これは粒子の半径と核の半径との差に相当する。粒子の半径が大きい範囲においてプロットは直線性を示しているが、半径が小さい領域では直線性から外れている。すなわち、小さな粒子に対しては、この近似式は正確な値を与えない。そこで、本研究では安定度比の値は式 (3.18) の数値積分によって求めることにする。

#### 3.2.4 支配方程式の数の減少方法

反応初期では、粒子の大きさは最終粒径より小さいので、異なる数の核から構成される粒子の種類は少ない。このため、各々の凝集体に対して個数収支式を立てても、式の種類はあまり多くない。一方、反応期間全体にわたって計算を行うためには、最終粒径について個数収支式を立てる必要がある。この場合には、Figure 3-4a に示すように、非常に多くの種類の粒径が存在する。これらの粒径全てに対して個数収支式を立てると、莫大な数の式が必要になる。例えば、核の半径が  $5 \text{ nm}$  の場合、半径  $500 \text{ nm}$  の粒子は  $(500/5)^3 = 1,000,000$



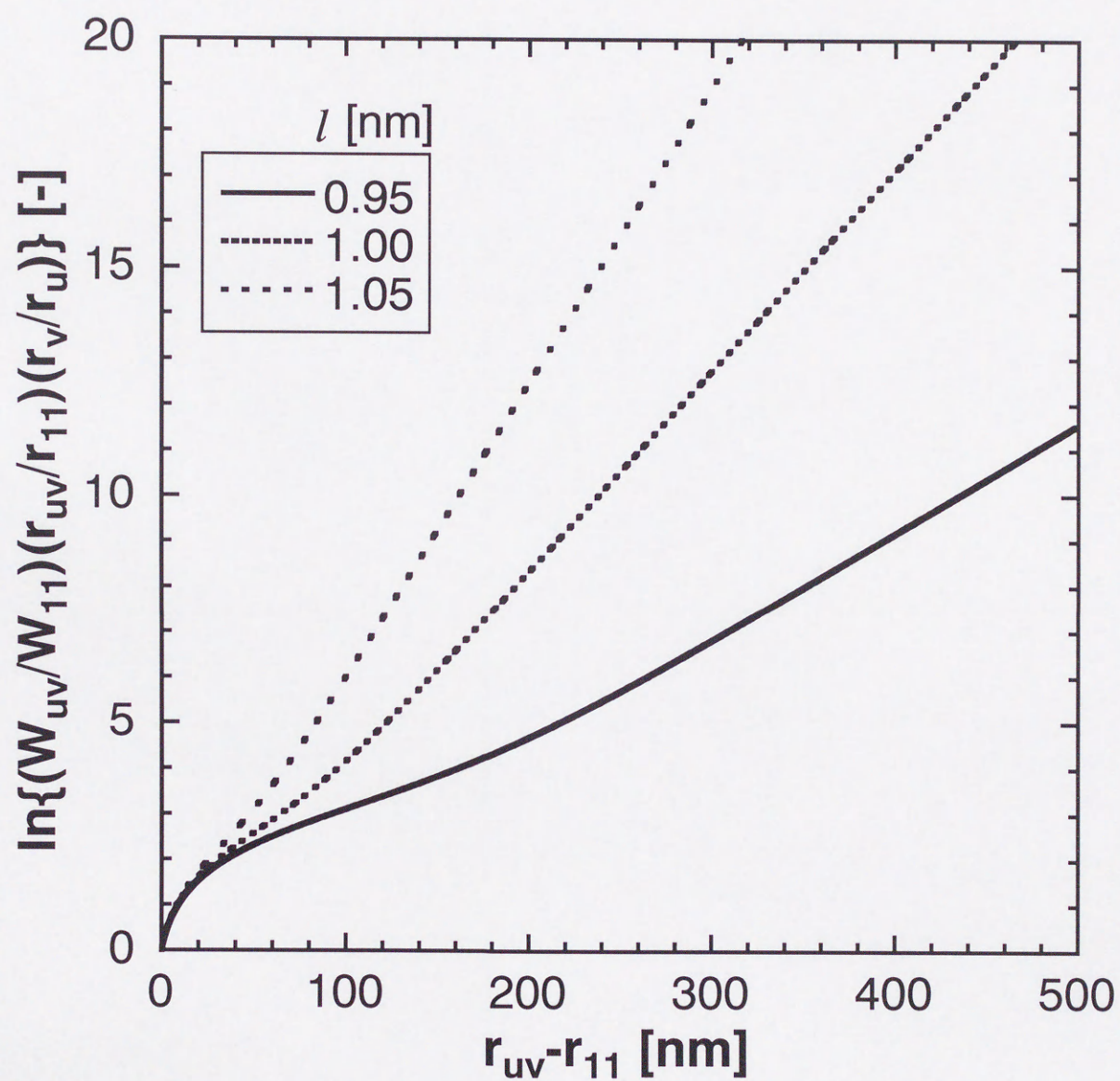


Figure 3-3 Plot of  $\ln\{(W(u,v)/W(1,1))(r_{uv}/r_{11})(r_v/r_u)\}$  against  $(r_{uv} - r_{11})$ .



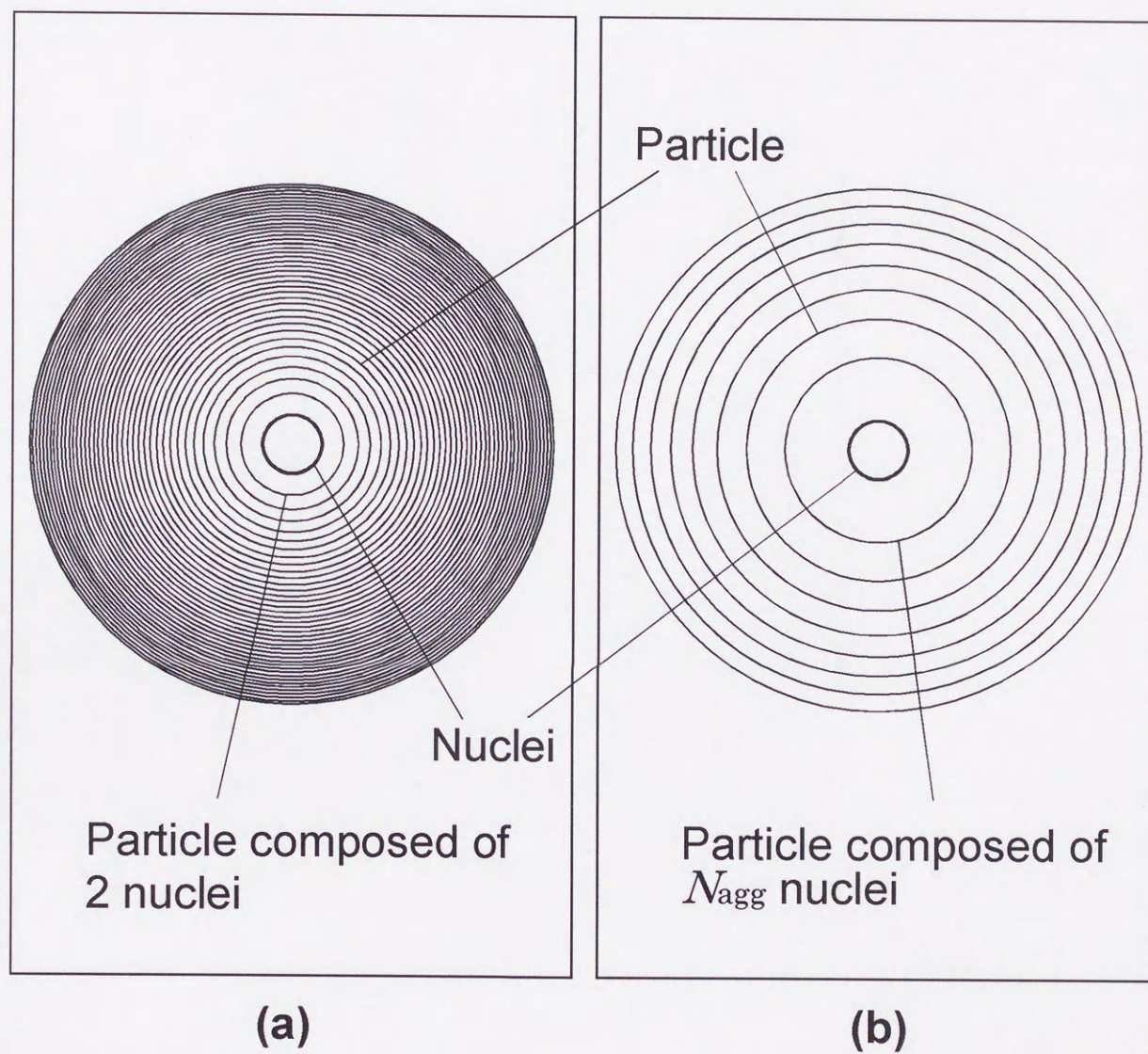


Figure 3-4 Reducing the variation in particle size with different number of nuclei. (a) Particle size based on nuclei, (b) Particle size based on fixed number of nuclei.



個の核を含む。よって、半径5から500 nmの範囲の粒子に対して、1,000,000本の個数収支式が必要である。そのような多くの数の式を同時に解くことは事実上困難である。そこで、一定の数の核,  $N_{agg}$ , からなる一定の体積を粒子の構成単位として導入し、Figure 3-4b に示すように、この体積ごとに粒径を考慮することで粒径の種類を減らすことにする。半径5から500 nmの範囲の粒子に対する支配式の必要数は、 $N_{agg} = 2000, 4000, 8000$  に対してそれぞれ500, 250, 125個まで減少する。

数値計算に際しては、Figure 3-5に示すように、粒子に含まれる核の数は  $N_{agg}$  の間隔で設定されている。 $u$  個の核を含んでいる粒子が  $v$  個の核を含む粒子と凝集する場合には、 $(u+v)$  個の核を含む新しい粒子を形成する。もし凝集して生成した粒子に含まれる核の数が計算上の設定値に一致せず、 $(k-1)N_{agg}$  と  $kN_{agg}$  の間に存在するならば、生成した粒子の個数を  $(k-1)N_{agg}$  と  $kN_{agg}$  に分配する。ここで、 $kN_{agg}$  に分配される粒子の割合を  $P_{u,v,k}$  で表すと、 $P_{u,v,k-1}$  と  $P_{u,v,k}$  に対して次の束縛条件が成立する。

$$P_{u,v,k-1} + P_{u,v,k} = 1 \quad (3.25)$$

(核の数に相当する) 質量を保存するために、2つの凝集する粒子の質量の合計は  $(k-1)N_{agg}$  と  $kN_{agg}$  の間に存在する凝集体後の粒子の質量と同等でなければならない。

$$u + v = P_{u,v,k-1}kN_{agg} + P_{u,v,k}(k-1)N_{agg} \quad (3.26)$$

式(3.25)を式(3.26)に代入すると、2つの分配割合について以下の式が与えられる。

$$P_{u,v,k} = \frac{(u+v) - (k-1)N_{agg}}{N_{agg}} \quad (3.27)$$

$$P_{u,v,k-1} = \frac{kN_{agg} - (u+v)}{N_{agg}} \quad (3.28)$$

### 3.2.5 計算手順

式(3.9)-(3.12), (3.16)-(3.22), (3.27), (3.28)を計算に用いる。これらの式には未知定数がある。核の半径  $r_1$ 、加水分解速度定数  $k_{H,f}$ 、固体発生速度定数  $k_s$ 、粒子の表面ポテンシャル  $\psi_0$ 、溶媒和相互作用関数の pre-exponential 定数  $A_s$ 、そして減衰距離  $l$  である。これらの式を数値的に解いて、平均粒径  $d_{AV}$ 、転化率  $x$ 、粒子個数密度  $N_T$  および幾何標準偏差  $\sigma_g$  の計算結果をそれらの実験値にフィッティングすることによって未知定数を推算する。3つ



### 3.2 酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデル

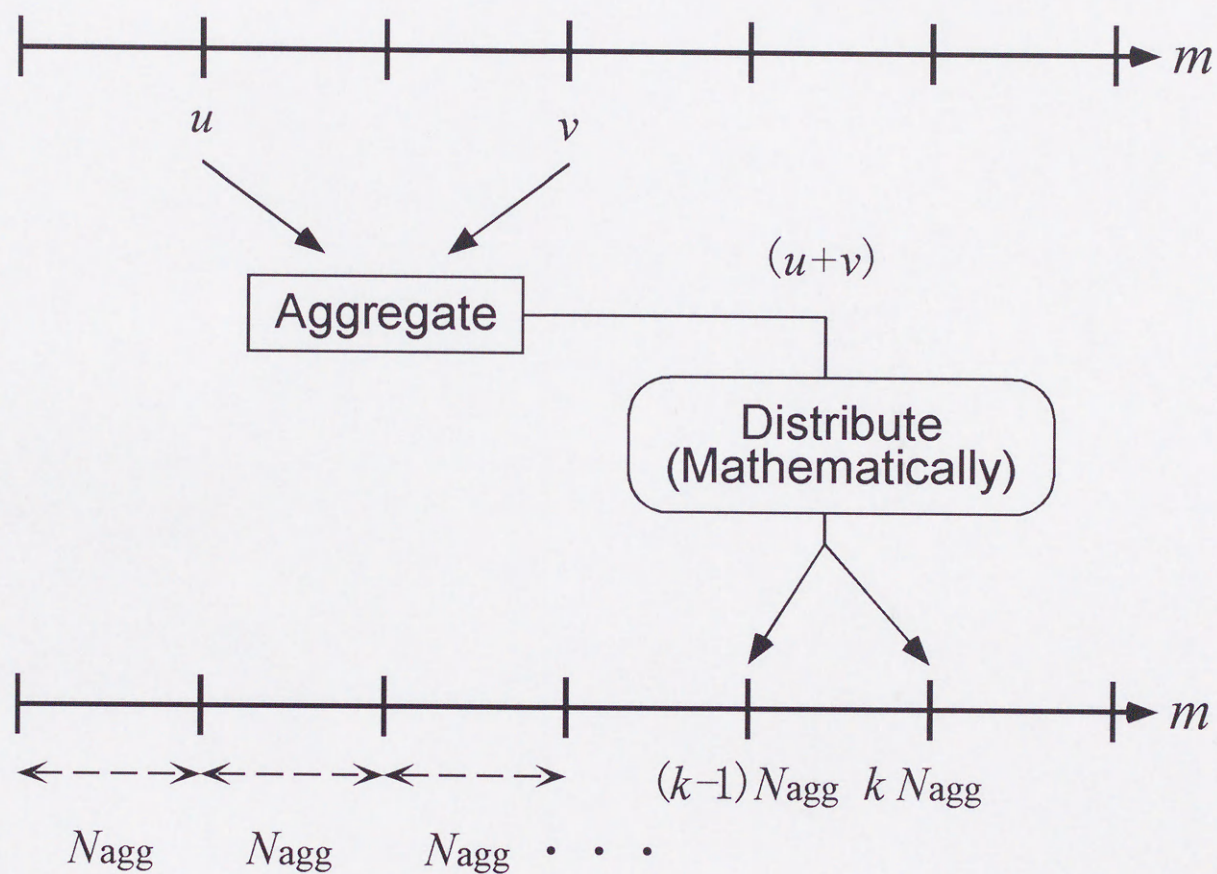


Figure 3-5 Distribution of number density of new generated particles into fixed number of nuclei.



の反応条件、すなわち3つの初期H<sub>2</sub>O濃度条件0.20, 0.25, 0.30 mol dm<sup>-3</sup>に対してそれぞれ熟成管の長さを変えることによって任意の熟成管内滞留時間（反応時間）に対する実験データを獲得する。これら3つの条件における実験結果に対して同時にフィッティングを行う。

計算手順をFigure 3-6に示す。最初に、未知定数の値を仮定する。全ての $m$ に対する個数密度 $n(m)$ の初期値を0に設定する。Runge-Kutta法を用いて個数収支式(3.16)を数値的に解き、 $n(m)$ の値を得る。 $n(m)$ の値を用いて、粒径0.2 μm以上の粒子に対して、 $d_{AV}$ ,  $x$ ,  $N_T$ および $\sigma_g$ の値を計算する。これらの実験値と計算値との相対誤差を二乗した値の合計を次式によって決定する。

$$\begin{aligned} \text{SSE} = & \sum_i \sum_j \left( \frac{(d_{AV,i,cal} - d_{AV,i,ex})_j}{[(d_{AV,i,cal} + d_{AV,i,ex})_j]/2} \right)^2 + \sum_i \sum_j \left( \frac{(x_{i,cal} - x_{i,ex})_j}{[(x_{i,cal} + x_{i,ex})_j]/2} \right)^2 \\ & + \sum_i \sum_j \left( \frac{(\sigma_{g,i,cal} - \sigma_{g,i,ex})_j}{[(\sigma_{g,i,cal} + \sigma_{g,i,ex})_j]/2} \right)^2 + \sum_i \sum_j \left( \frac{(N_{T,i,cal} - N_{T,i,ex})_j}{[(N_{T,i,cal} + N_{T,i,ex})_j]/2} \right)^2 \quad (3.29) \end{aligned}$$

下付文字 $i$ は初期H<sub>2</sub>O濃度条件の数、 $j$ は異なる熟成管内滞留時間（反応時間）におけるサンプリングの回数である。定数の新しい値はSimplex法<sup>25)</sup>を用いてSSEを最小とするように決定する。もし定数が定めた収束条件に合致しないならば、手順をRunge-Kutta段階に戻し、Simplex法によって求めた新しい定数の値を用いて計算を繰り返す。このようにして定数の値が収束するまで繰り返し計算を行う。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 スラグ流式流通管型反応器を備えた微粒子連続合成装置へのモデルの適用

Figure 3-7に、(a)平均粒径、(b)粒子への転化率、(c)粒子個数密度および(d)幾何標準偏差に対する熟成管内滞留時間の影響を示す。Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>の初期濃度は0.10 mol dm<sup>-3</sup>, H<sub>2</sub>Oの初期濃度は0.30 mol dm<sup>-3</sup>である。プロットは、第2章で構築したスラグ流式流通管型反応器を用いて獲得した実験データを示す。滞留時間は、管型反応器の長さを変えることで変更している。実線、点線、および破線はそれぞれ $N_{agg} = 2000, 4000$ , そして8000に対する計算値である。いずれの場合でも、平均粒径は反応初期に急激に増加し、その後最終粒径へ漸近的に近づいている。粒子への転化率もまた、平均粒径と同様の变化を示し



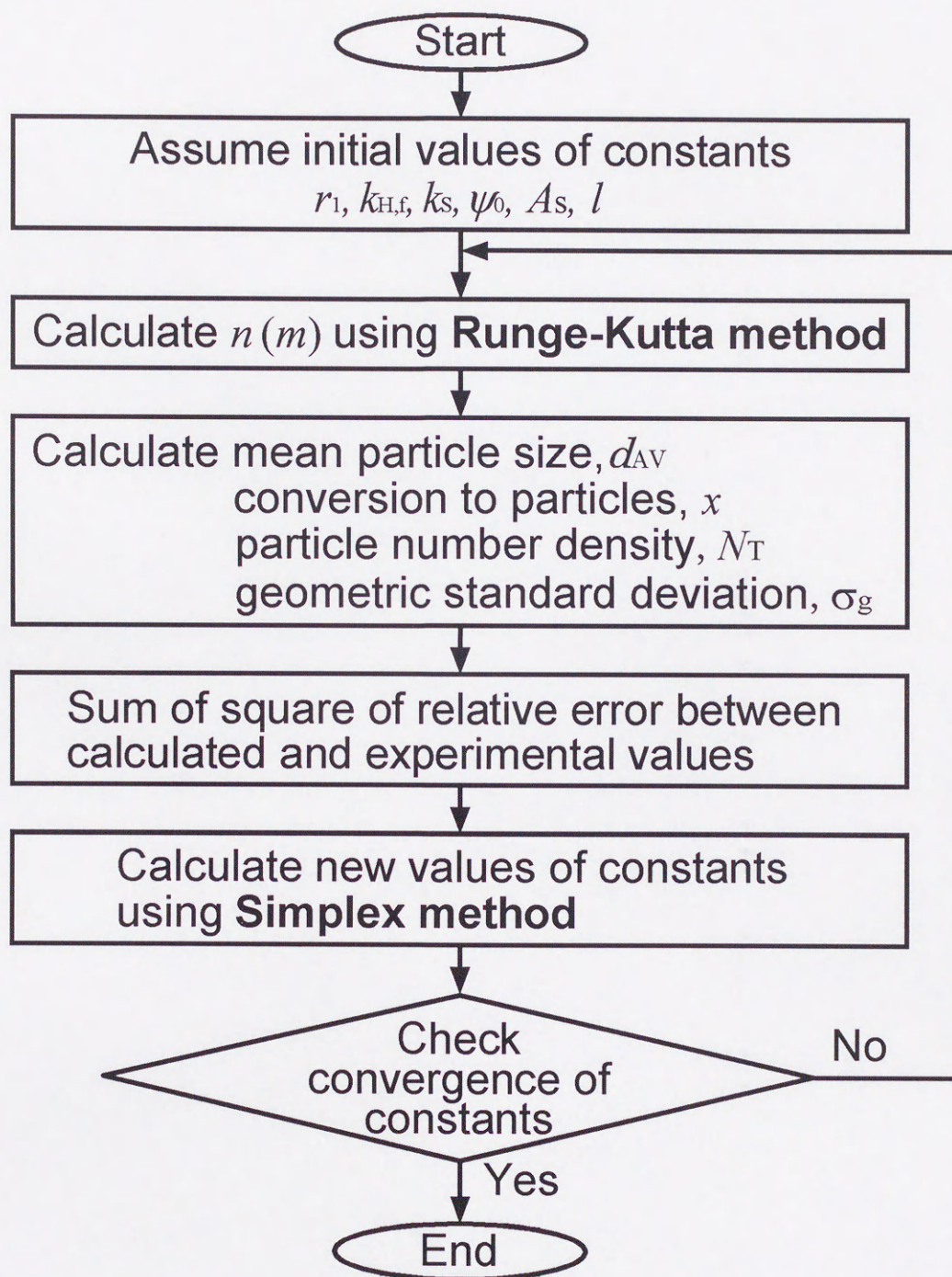


Figure 3-6 Fitting procedure.



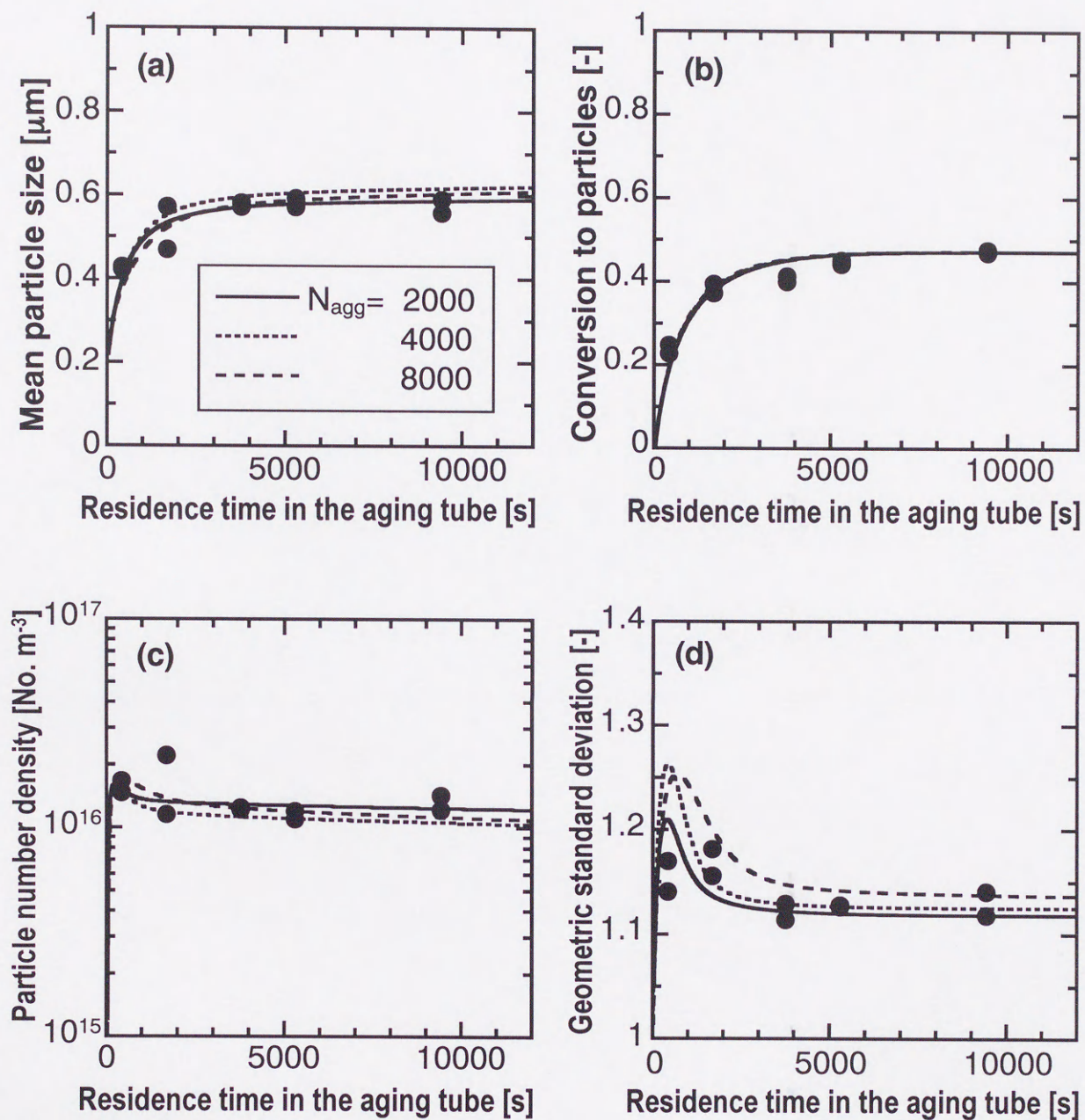


Figure 3-7 Effect of residence time in the aging tube and fitted results for various  $N_{agg}$ .  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ .



### 3.3 結果と考察

ている。これらのことから、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の固体粒子は反応初期に急速に生成していることが分かる。粒子個数密度は、反応初期に急速に増加し、その後ごくわずかに減少する。この結果は、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は反応初期に生成し、その後は新しい粒子は生成しないことを示している。幾何標準偏差は反応初期に急速に増加したのち、徐々に減少し、そして最終的な値に漸近する。

平均粒径、転化率、粒子個数密度に関しては、 $N_{agg}$ が2000, 4000, 8000の場合の計算はほぼ同じ値であり、いずれも実験値と一致した。幾何標準偏差に対しては、反応初期は $N_{agg}$ が異なると計算結果に偏差が生じているが、反応時間後期（滞留時間3000 s以上）では $N_{agg}$ が2000, 4000の場合の計算結果はほぼ同じであり、かつ実験値と一致した。実際の粒子合成においては、幾何標準偏差が小さい粒子を得ることが望ましいので、滞留時間3000 s以上において計算結果が実験値に一致することが必要である。よって、粒子の生成機構を表現するためには $N_{agg}=2000$ で十分と考えられる。ちなみに、 $N_{agg}$ が1000のときには支配方程式の数が非常に多く、計算を行うことが困難である。

Table 3-2にフィッティングによって得られた定数の値を示す。異なる初期 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度に対して、減衰距離 $l$ はそれぞれ独立に推算した。 $N_{agg}$ が2000, 4000, 8000である場合に対する定数の推算値はほとんど同じであった。この結果も、実験結果を表現するためには $N_{agg}=2000$ で十分であることを支持する。そこで、以下の計算においては $N_{agg}=2000$ を用いた。減衰距離 $l$ の値は、 $\text{H}_2\text{O}$ の初期濃度が高いほど大きくなった。これは、水の濃度が高いほど、粒子の表面に吸着する水の量が増加することと定性的に一致する。

次に、 $N_{agg} = 2000$ を用いて得られた定数の妥当性について議論する。核の半径について、EdelsonとGlaeser<sup>26)</sup>は高解像度SEMを用いて $\text{TiO}_2$ 微粒子を観察し、サブミクロン微粒子が10 nm以下の一次粒子から構成されていることを確認した。彼らは一次粒子の大きさを6 nm(半径3 nm)としている。Kondoら<sup>27)</sup>は、生成した $\text{TiO}_2$ 微粒子を $250^\circ\text{C}$ で1 h水熱処理した後、ミクロトームを用いて切断した面をTEMで観察し、平均粒径13 nm(半径6.5 nm)と報告している。本研究で推算した核の大きさは9.7 nm(半径 $r_1 = 4.8\ \text{nm}$ )であり、妥当な値といえる。表面ポテンシャルについて、酸化チタンに対してで通常は数10mVとされており<sup>22)</sup>、推算値12.1mVは妥当である。減衰距離 $l$ は一般に1 nm程度とされており<sup>22, 23, 24)</sup>、0.84~0.88 nmは妥当であるといえる。また、 $A_5$ はLookらの用いた値 $1.5 \times 10^{-3}$ とほぼ一致した<sup>22)</sup>。しかしながら、加水分解速度定数および固体形成速度定数の文献値はない。



Table 3-2 Estimated constants.

$N_{agg}$	[—]	2000	4000	8000
$r_1$	[nm]	4.84	4.89	4.96
$k_{H,f}$	$[\times 10^{-2} \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}]$	3.57	3.71	3.88
$k_S$	$[\text{s}^{-1}]$	4.58	4.53	4.64
$\psi_0$	[mV]	12.2	12.1	11.8
$A_S$	$[\times 10^{-3}]$	1.47	1.49	1.48
$l^a$	[nm]	0.846	0.846	0.847
$l^b$	[nm]	0.866	0.862	0.867
$l^c$	[nm]	0.887	0.882	0.882

a : for  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$

b : for  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$

c : for  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$



### 3.3 結果と考察

加水分解速度定数  $k_{H,f}$  および固体形成速度定数  $k_s$  の妥当性を検討するために、これらの定数の感度を調べる。 $k_{H,f}$  あるいは  $k_s$  いずれかの値を変更し、その他の定数は推算値をそのまま用いて数値シミュレーションを行った。Figure 3-8は、(a)  $k_{H,f}$ 、(b)  $k_s$  の値を、推算値の1/2倍、2倍の値にして行った粒子への転化率の計算結果である。太い実線は、推算値をそのまま用いて行った計算結果である。粒子への転化率は、 $k_{H,f}$  の変化に影響されるが、 $k_s$  が変化してもほとんど影響されなかった。よって、 $k_{H,f}$  のほうが感度が高く、一方で  $k_s$  の推算値は信頼性が低いと考えられる。また、 $Ti(OC_2H_5)_4$  の加水分解反応が核発生の律速段階であることが分かる。

#### 3.3.2 初期 $H_2O$ 濃度の影響

Figure 3-9に初期  $H_2O$  濃度の影響を示す。 $H_2O$  の初期濃度の増加に伴い、粒子への転化率と粒子個数密度は増加し、一方で平均粒径は減少する。高い初期  $H_2O$  濃度は速い反応速度の原因となるので、より多数の粒子が反応のごく初期に発生する。初期  $H_2O$  濃度  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  に対する粒子個数密度は  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  に対するその約10倍である。一方、固体粒子の量は粒子への転化率に比例する。初期  $H_2O$  濃度  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  に対する粒子への転化率は  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  に対するその約2.5倍である。これらの結果から、初期  $H_2O$  濃度が高い場合には、反応初期において  $0.2 \mu\text{m}$  以上の粒子が形成するときには使用される  $Ti(OC_2H_5)_4$  の量の割合は高くなるといえる。そのとき、粒子1個当たり粒子成長に使われる  $Ti(OC_2H_5)_4$  の量はより少なくなるため、結果として平均粒径はより小さくなる。幾何標準偏差は、実験点にばらつきはあるが、初期  $H_2O$  濃度の最も低い  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合には、他の条件より大きくなっている。モデルによる計算結果はこれらの実験結果を概ね表現している。

#### 3.3.3 定数の感度

未知定数の感度を検討するために、推算した定数のうち一つの定数を1/1.05倍、1.05倍にして、その他の値は推算値をそのまま用いて計算を行った。Figure 3-10に、(a) 核の半径  $r_1$ 、(b) 加水分解速度定数  $k_{H,f}$ 、(c) 粒子の表面ポテンシャル  $\psi_0$ 、(d) 溶媒和相互作用関数の pre-exponential 定数  $A_s$ 、そして (e) 減衰距離  $l$  をそれぞれ変化させた場合の、平均粒径に及ぼす影響を示す。太い実線はフィッティング結果（すなわち、求めた定数をそのまま用いた計算結果）である。核の半径  $r_1$  と加水分解速度定数  $k_{H,f}$  はこれらの値ではほとんど



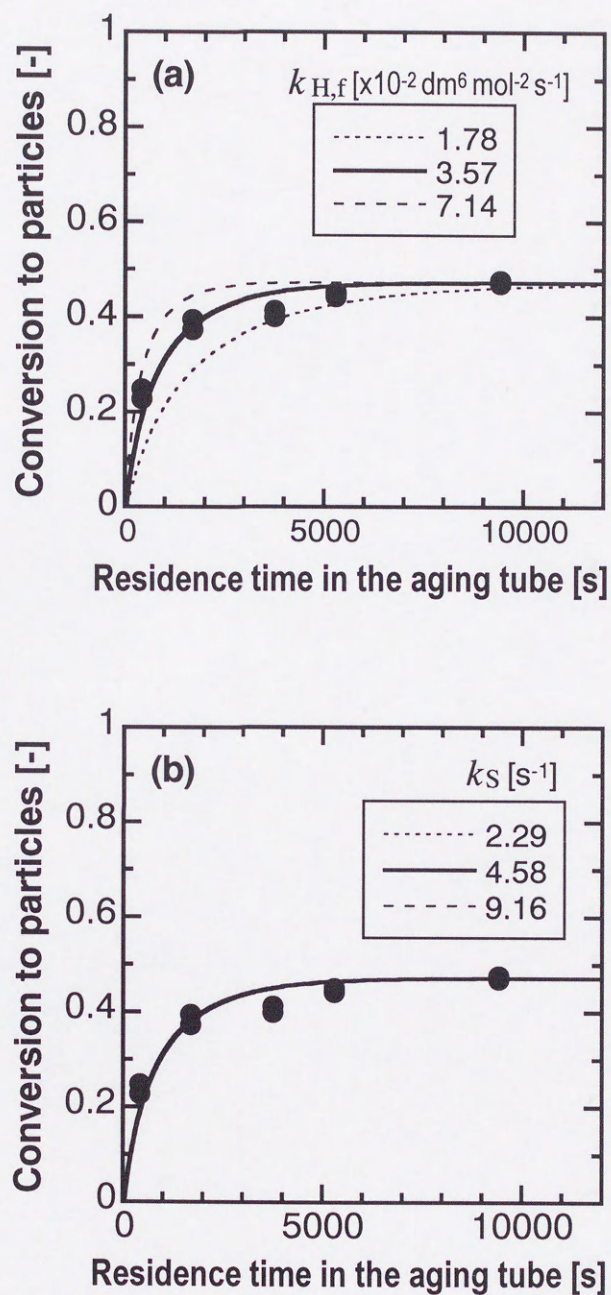


Figure 3-8 Sensitivity of kinetic constants for conversion to particles. (a) hydrolysis rate constant and (b) solid formation rate constant.



### 3.3 結果と考察

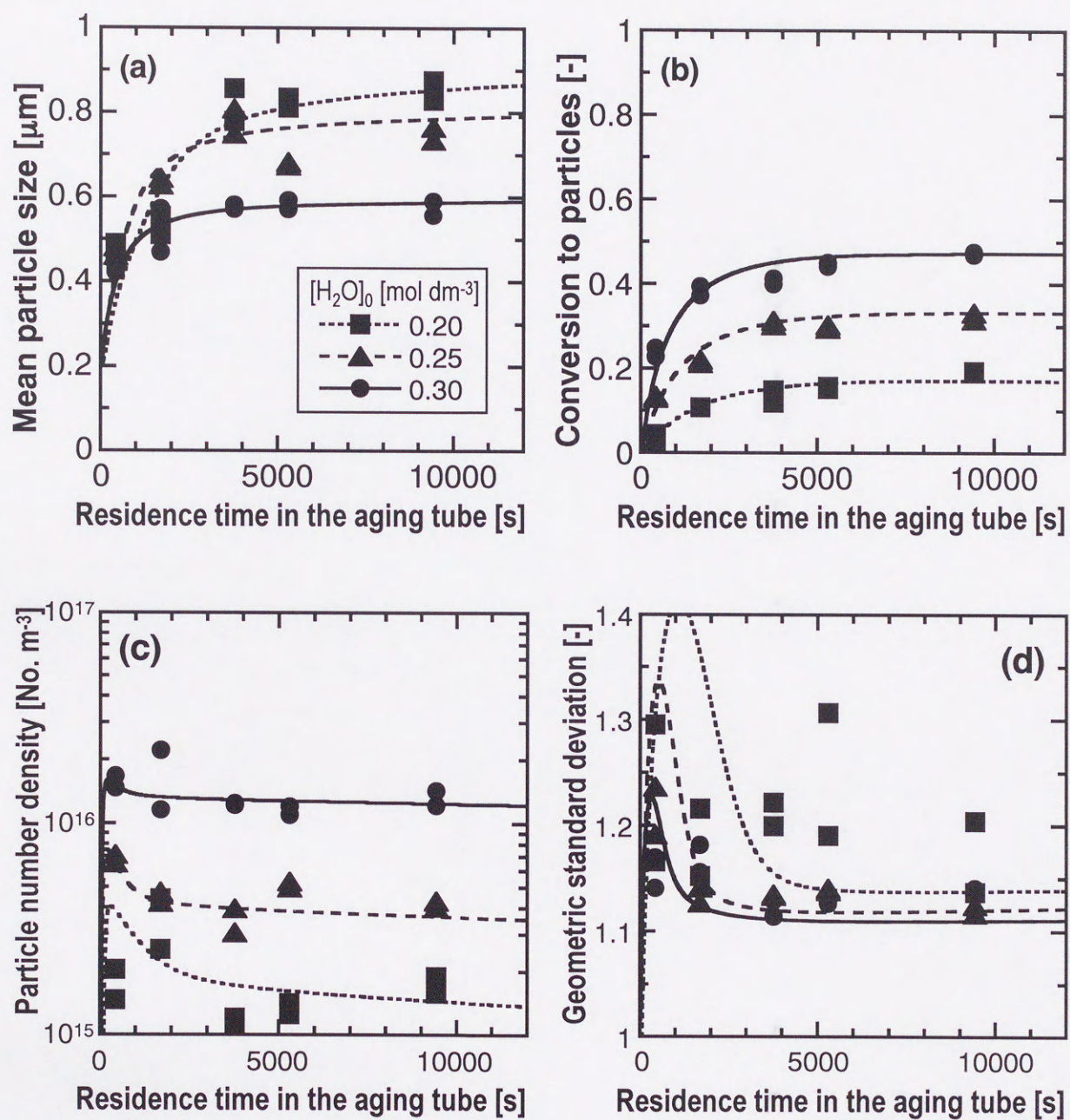


Figure 3-9 Effect of initial  $[H_2O]_0$  concentration.



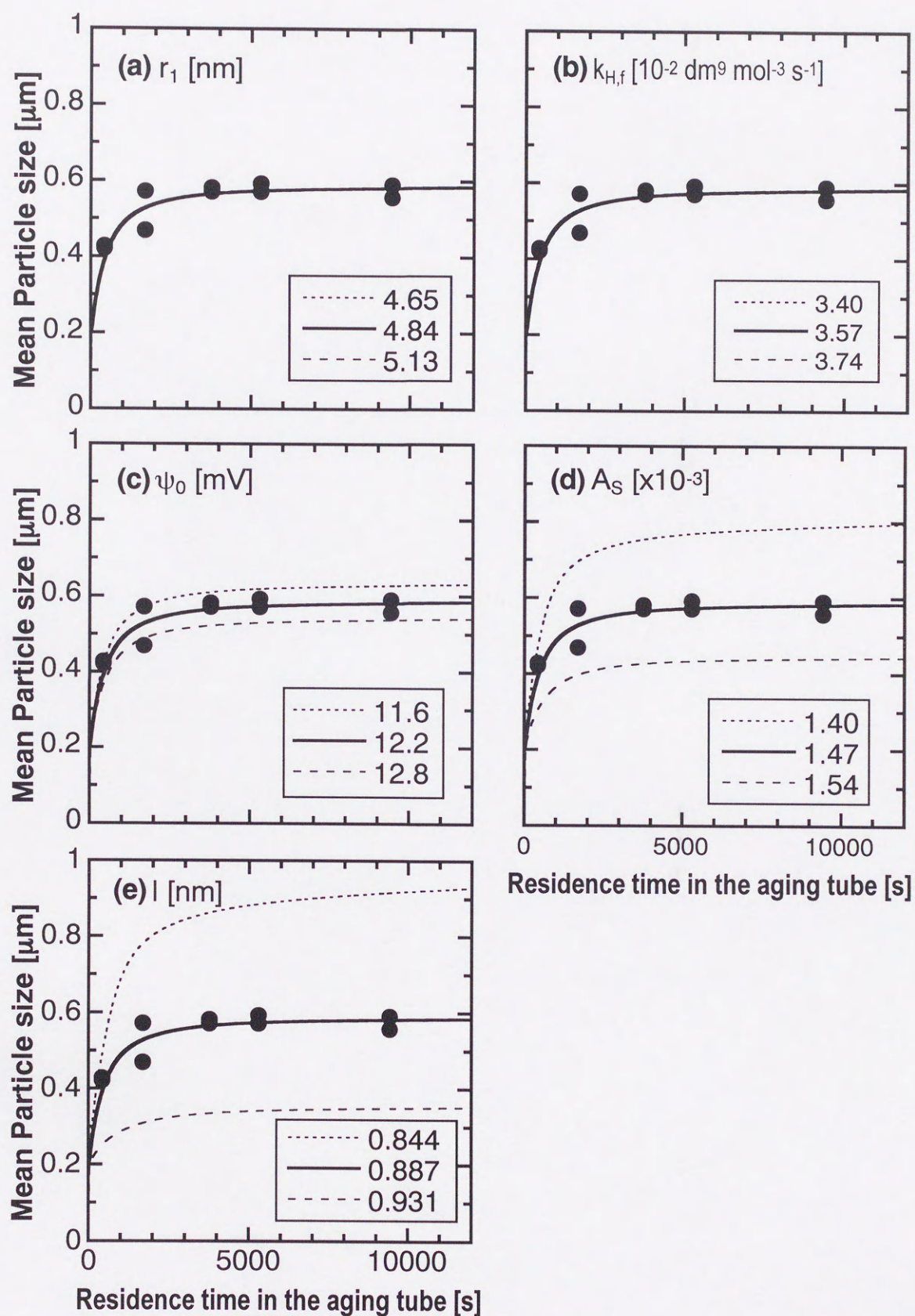


Figure 3-10 Sensitivity of constants on mean particle size.



### 3.3 結果と考察

同じであった。固体発生速度定数  $k_s$  については、Figure 3-8に示した転化率の計算値から分かるように、推算値の1/2倍、2倍の値を用いても計算結果は変わらず、感度は非常に低い。一方、粒子間相互作用ポテンシャルに関する定数、すなわち表面ポテンシャル  $\psi_0$ 、溶媒和相互作用関数の pre-exponential 定数  $A_s$ 、そして減衰距離  $l$  は感度が高い。特に溶媒和相互作用に関する  $A_s$  と減衰距離  $l$  は非常に感度が高いことが分かる。これらのことは、粒子間相互作用ポテンシャルに関する定数の推算値は妥当であることを示唆する。

#### 3.3.4 核発生速度のシミュレーション

推算した定数を用いて計算される核発生速度の経時変化を Figure 3-11に示す。(a)は反応期間全体、(b)は(a)の初期の1000 sを拡大した図である。核発生速度は反応開始から急速に増加して、反応の非常に初期に最大値をとり、その後はやや緩やかに減少した。この反応開始と最大値との時間的ずれは、核発生が金属アルコキシドの加水分解と、そこで生成した加水分解種の縮合の2段階で進行すると考えているためである。また、水の濃度が高い方が、核発生速度は高く、発生する粒子数が多いことが示された。

#### 3.3.5 粒径分布のシミュレーション

フィッティングによって得られたパラメータを用いて、粒径分布のシミュレーションを行った。Figure 3-12は水の初期濃度が  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ 、Figure 3-13は  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ 、Figure 3-14は  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合である。プロットは実験結果であり、ヒストグラムは計算値である。前述したように、実験では孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて懸濁液から固体を分離して粒子性状の評価を行っているため、計算においても実験と同様に  $0.2 \mu\text{m}$  以上の粒子について評価している。粒径分布は、分布の幅をほぼ一定に保ちながら、粒径の大きな方向に移動している。このため、粒子成長が進むにつれて相対的な粒径分布は小さくなる、すなわち幾何標準偏差が小さくなる。モデルによる計算値は分布の幅、頻度および分布の時間変化に対する実験結果と概ね一致している。

次に、全ての粒子に対する粒径分布の計算値を Figure 3-15に示す。これは水の初期濃度が  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  の場合である。反応のごく初期に  $0.2 \mu\text{m}$  以下の粒子が発生している [100s]。発生した粒子は互いに凝集し、より大きな粒子を形成する [200s]。反応が進行するにつれて、 $0.3 \mu\text{m}$  付近にピークができ [300~500s]、より大きな粒径の方にピークが移動する [1000~2000s]。そして、小さな粒径のピークが消失した後、粒径分布はその形を保



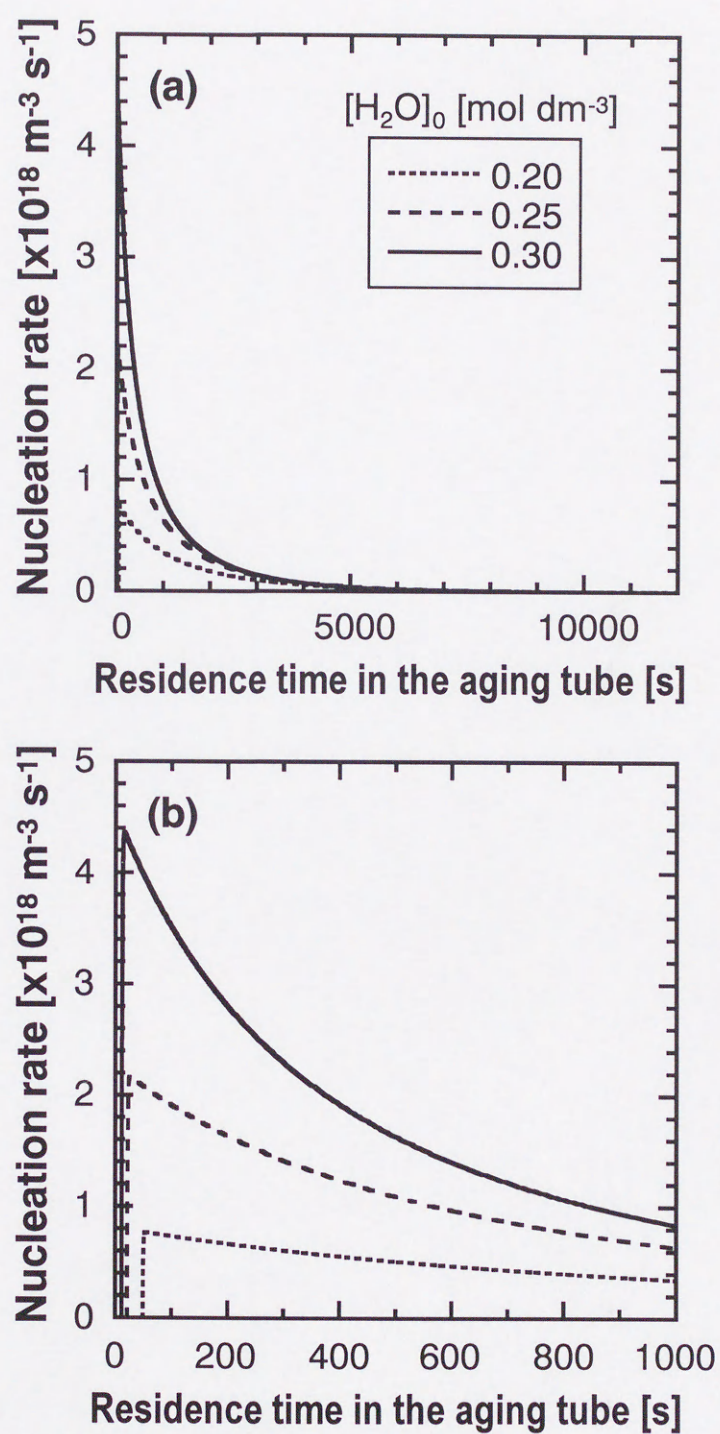


Figure 3-11 Simulated nucleation rate. (a) Whole reaction period. (b) Initial reaction period.



### 3.3 結果と考察

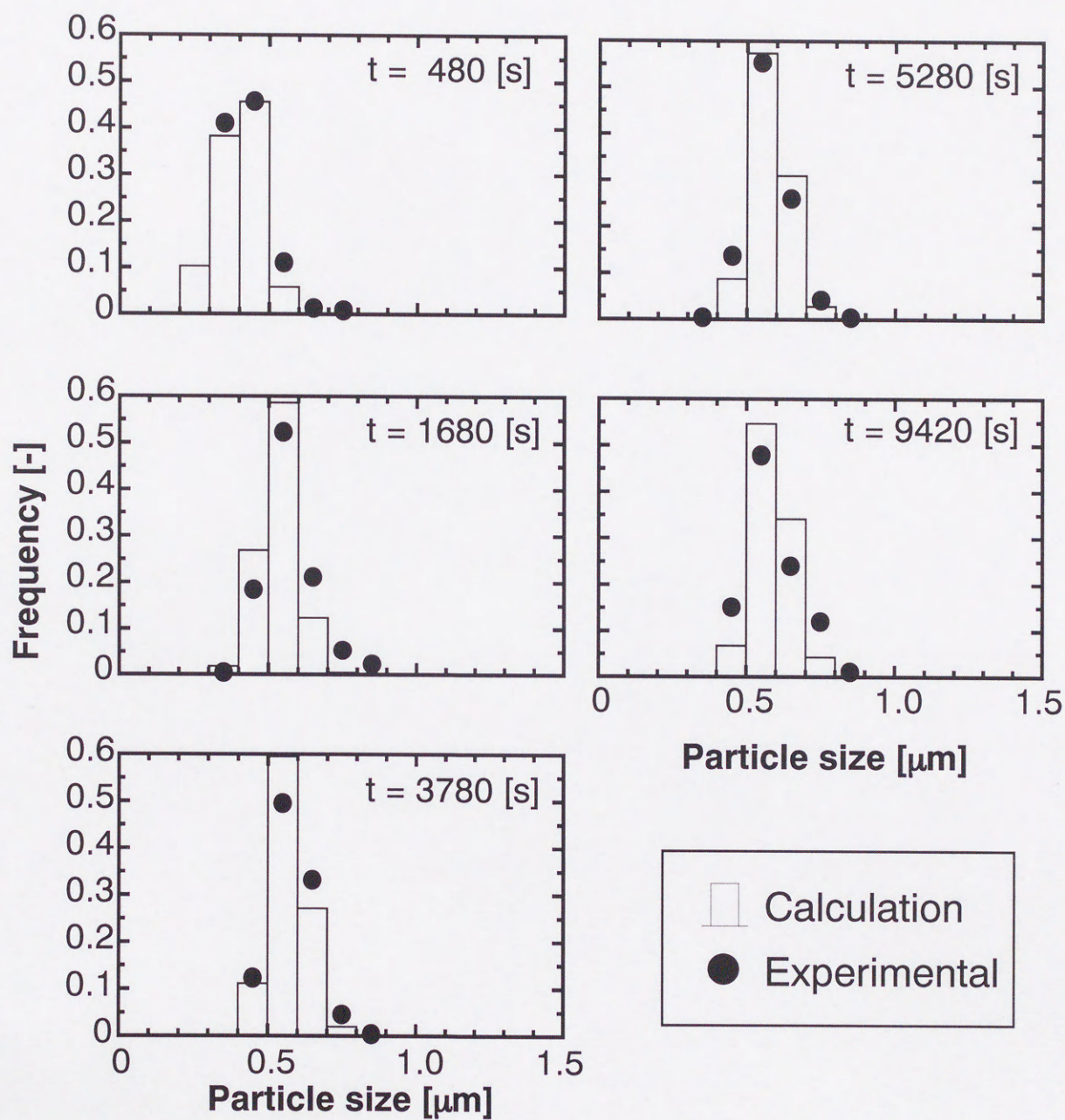


Figure 3-12 Effect of residence time in the aging tube on particle size distribution.  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ .



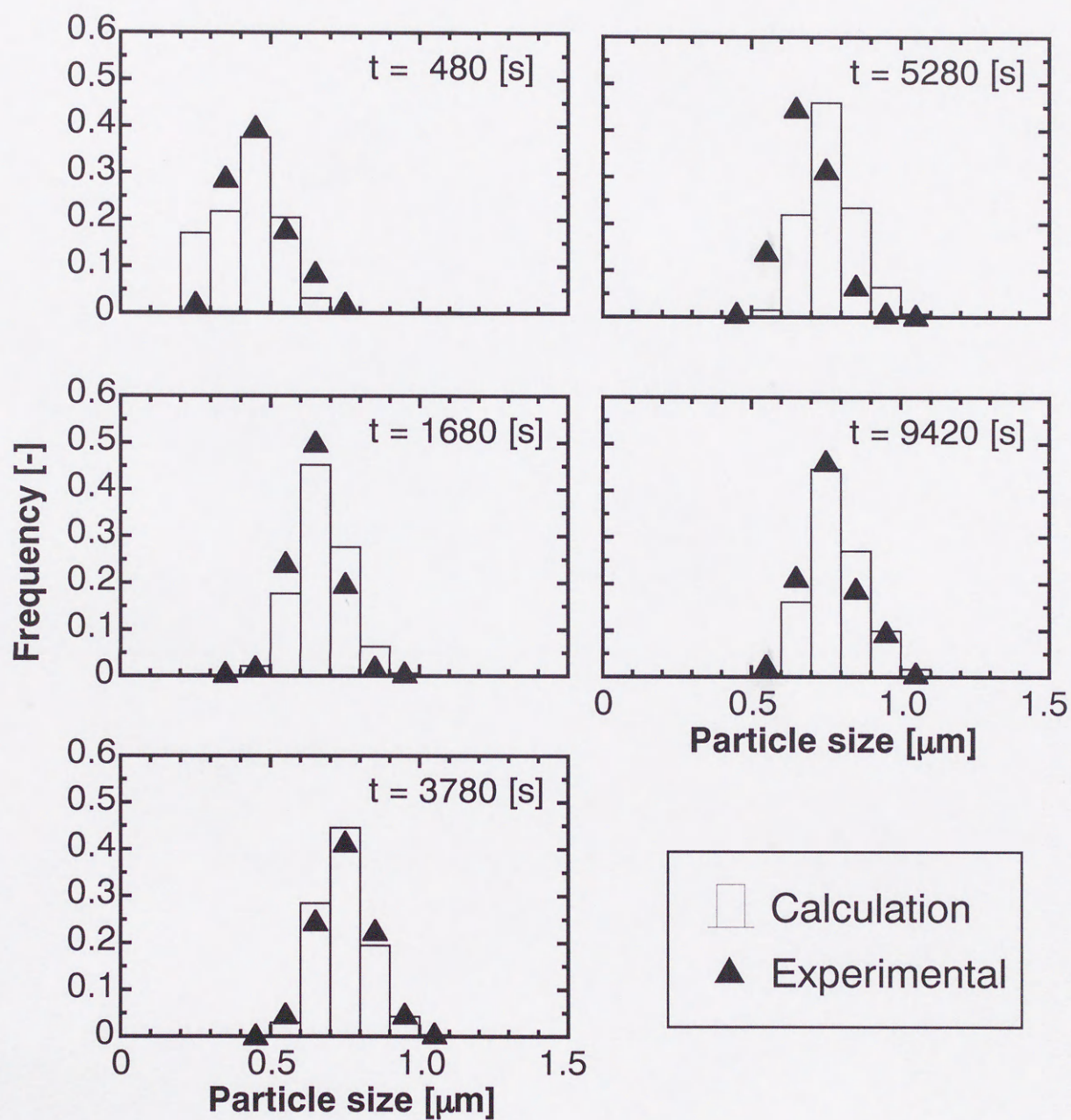


Figure 3-13 Effect of residence time in the aging tube on particle size distribution.  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ .



### 3.3 結果と考察

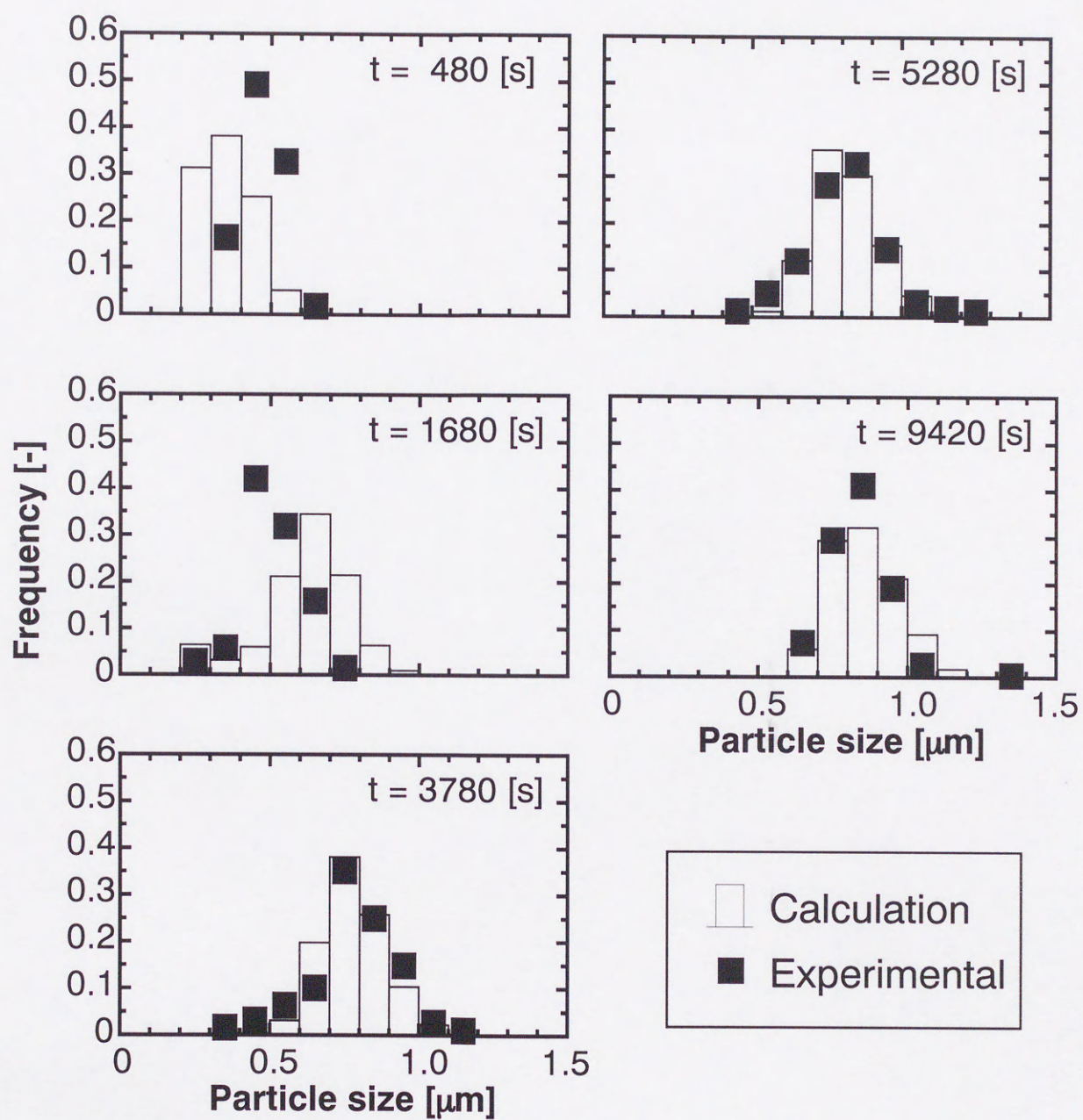


Figure 3-14 Effect of residence time in the aging tube on particle size distribution.  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$ .



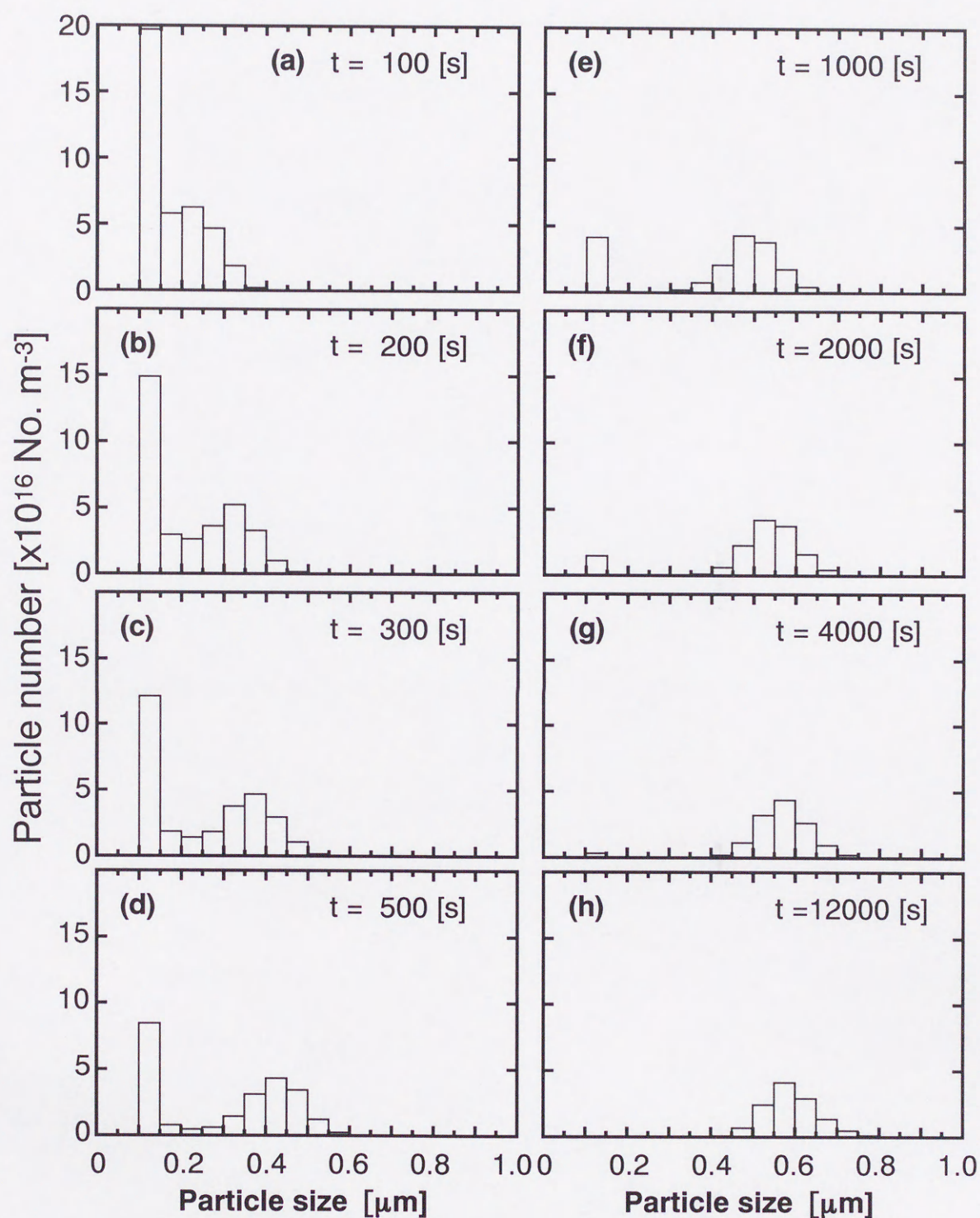


Figure 3-15 Effect of residence time in the aging tube on particle size distribution for all particles.  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ .



### 3.3 結果と考察

ちながらゆっくりと大きな方に移動する[4000~12000s]。これらのことから、反応初期は主に小さな粒子同士の凝集が起こり、ある程度大きな粒子が生成した後は大きな粒子と小さな粒子の凝集が支配的になると考えられる。

ある程度大きな粒子が生成した後は大きな粒子と小さな粒子の凝集が支配的になることは、凝集速度定数の値から裏付けられる。Figure 3-16に様々な粒径に対する凝集速度定数 $\beta(i, j)$ の推算値を示す。横軸は粒径であり、縦軸はそれぞれ核、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ の粒子と任意の粒径の粒子とが凝集する場合の値であり、核同士の凝集速度定数 $\beta(1, 1)$ で規格化して表している。核との凝集では、粒径が大きくなるほど凝集速度定数の値が大きくなっている。これは、大きな粒子ほど核と容易に凝集することを示す。一方、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ の粒子との凝集においては、粒径が大きくなると急速に減少している。粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の粒子との凝集においてはも同様に、粒径が大きくなるとその値が急激に減少している。これらのことから、2つの粒子の粒径が大きくなるほど凝集しにくくなることが分かる。よって、ある程度大きな粒子が生成すると、核同士あるいは大きな粒子同士の凝集よりも、大きな粒子と小さな粒子の凝集が支配的になることがわかる。さらに、大きな粒子同士の凝集が起こりにくいことは、ある程度大きな粒子が生成した後は粒子の数は非常に緩やかに減少することを意味する。これは、Figure 3-9(c)に示した実験結果と一致する。

#### 3.3.6 濃度平衡定数の妥当性の検討

本モデルでは、反応平衡時には粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子は存在しないと仮定し、式(3.8)

$$[\text{Ti}] = [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{\text{eq}} + [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} \quad (3.8)$$

を用いて、平衡時の未反応 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 濃度を算出し、濃度平衡定数を決定した。一方、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子が存在するならば、式(3.7)を用いて、平衡時の未反応 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 濃度を決定するべきである。

$$[\text{Ti}] = [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{\text{eq}} + [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} + [\text{粒径}0.2\ \mu\text{m}\text{未満の}\text{TiO}_2\text{粒子}] \quad (3.7)$$

式(3.7)によれば、粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の量が増加するほど平衡時の未反応 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ は減少するため、式(3.4)

$$X_{\text{eq}} = 1 - \frac{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_{\text{eq}}}{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0} \quad (3.4)$$



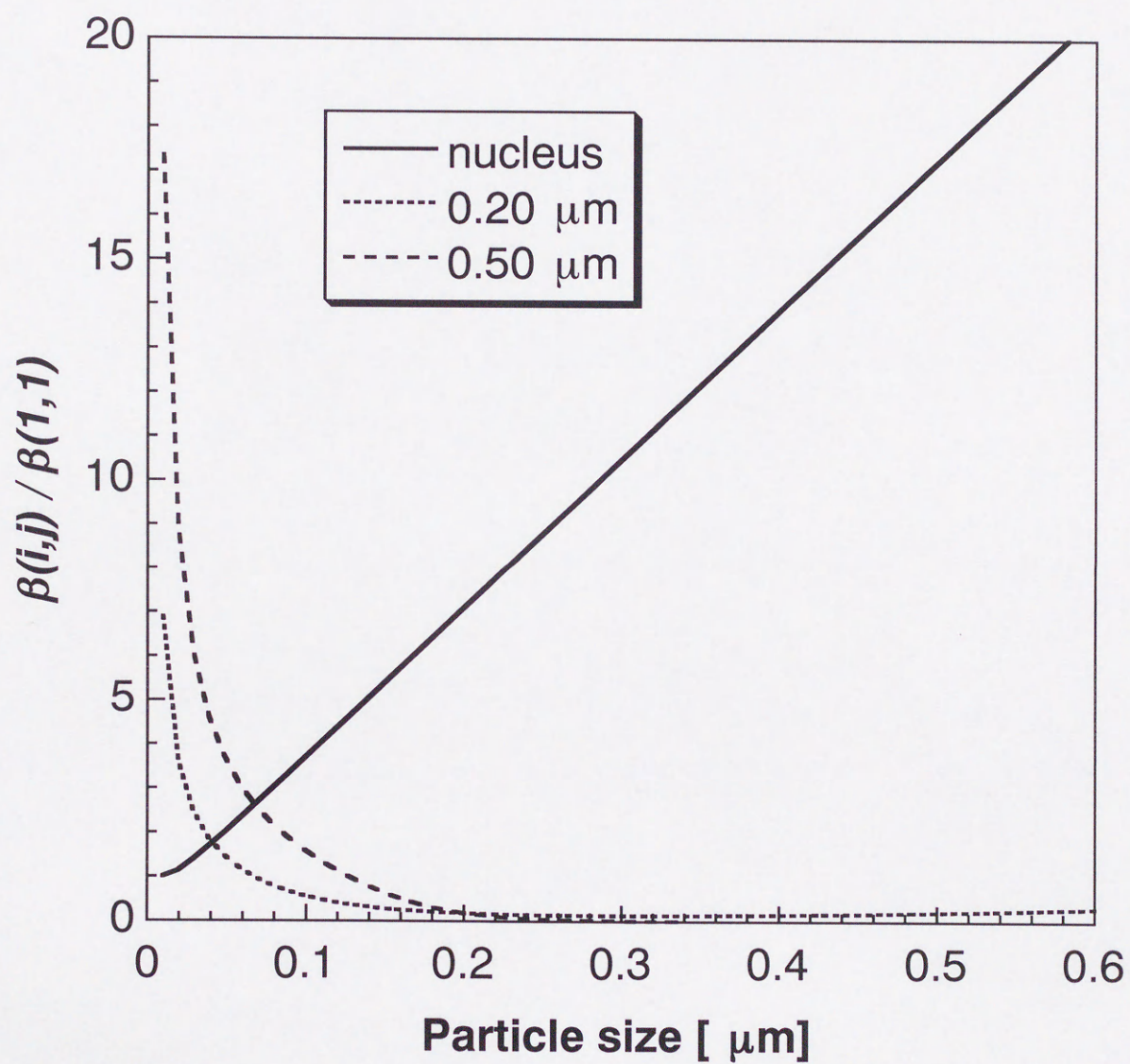


Figure 3-16 Estimated value of aggregation rate constant.



### 3.3 結果と考察

から平衡時における粒子への転化率は増大し、さらに式 (3.6)

$$K_{eq} = \frac{[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}^4}{[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 (1 - X_{\text{eq}}) ([\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 X_{\text{eq}})^2} \quad (3.6)$$

から濃度平衡定数は増加することになる。そこで、測定した  $[\text{Ti}]$  から  $[\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}}$  を差し引いたもののうち、10%あるいは50%は粒径  $0.2 \mu\text{m}$  未満の粒子であり、残りが未反応  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  であると考え、式 (3.7) を用いて未反応  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  濃度を求め、濃度平衡定数を算出した。 $\text{H}_2\text{O}$  の初期濃度が  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、 $([\text{Ti}] - [\text{TiO}_2(\text{sol})]_{\text{sat}})$  のうち10%あるいは50%が粒径  $0.2 \mu\text{m}$  未満の粒子である場合に対して、濃度平衡定数はそれぞれ  $2.24$ ,  $7.27 \times 10^5 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  を得た。

これらの濃度平衡定数を用いたときの、 $N_{\text{agg}}=2000$  とした場合のフィッティング結果を Figure 3-17 に示す。実線は、 $0.2 \mu\text{m}$  未満の粒子がないと仮定して得られた値  $1.79 \times 10^5 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  を用いて行ったフィッティング結果である。平均粒径および幾何標準偏差については、濃度平衡定数が変化しても有意な差は認められない。しかしながら、粒子への転化率および粒子個数密度については、濃度平衡定数が大きくなるほど実験値と計算値との偏差は大きくなった。これは次のように考えられる。反応のごく初期には粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以下の微粒子が生成する。これらの粒子は次第に成長して粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以上になる。Figure 3-15 および 3-16 でも考察したように、大きな粒子が系内に存在すると、大きな粒子同士あるいは小さな粒子同士の凝集に比較して大きな粒子と小さな粒子との凝集体が支配的になるため、反応の進行に伴い小さな粒子の数は減少することとなる。つまり、均一溶液から微粒子が生成する場合、反応後期において粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以下の微粒子が大量に残る状態は起こりにくい。一方で濃度平衡定数の値が高いということは、粒子への転化率が高いことであり、固体粒子になる  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の量は多くなる。この高くなった転化率の分だけ粒径  $0.2 \mu\text{m}$  以上の固体粒子が発生することになり、結果として転化率は高く、また粒子個数密度も多くなると考えられる。すなわち、溶液の  $[\text{Ti}]$  を測定する際に粒径  $0.2 \mu\text{m}$  未満の粒子が存在すると仮定して濃度平衡定数を算出しても実験値と計算値は一致せず、このことから反応平衡時には粒径  $0.2 \mu\text{m}$  未満の粒子が存在しないとして濃度平衡定数を算出することは妥当であると考えられる。



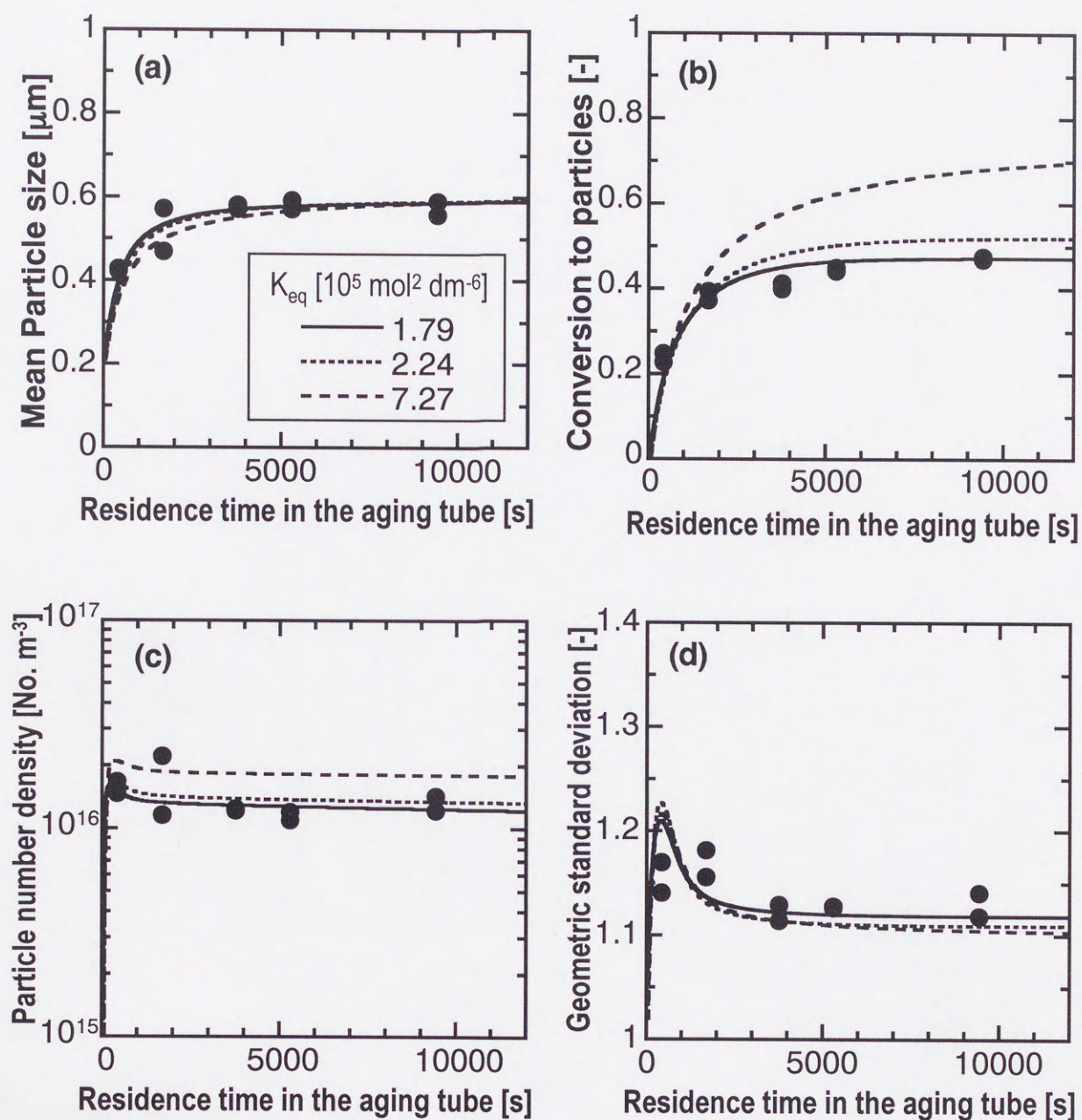


Figure 3-17 Effect of concentration equilibrium constant.  $N_{agg} = 2000$ .  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ .



## 3.4 結言

本章では、酸化チタン微粒子の核発生と成長プロセスに関する数学モデルを構築した。スラグ流式流通管型反応器内での隣接液スラグ間の混合はないと仮定して、非定常回分反応に対する式を導出した。核発生は $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解反応に、成長は拡張DLVOに基づく凝集に関連付けた。さらに、決まった数の核に相当する体積を粒子の構成単位と考え、この体積ごとに個数収支式を立てることで支配方程式の数を減らして計算を簡略化した。

このモデルで平均粒径、転化率、幾何標準偏差、および粒子個数密度の経時変化を概ね表現することがわかった。そして、これらの性状への $\text{H}_2\text{O}$ の初期濃度の影響をモデルで表現することができた。さらに、粒径分布についても実験値と計算値は良好に一致した。核発生速度の経時変化から、水濃度が高いと発生粒子数が増えることが示された。粒径分布の経時変化から、反応初期は主に小さな粒子同士の凝集が起こり、反応が進行して大きな粒子が生成すると大きな粒子と小さな粒子の凝集が支配的になることが示された。



## 使用記号

$A_H$	Hamaker constant,	J
$A_S$	pre-exponential parameter,	
$d_{av}$	mean particle size,	m
$g(t)$	nucleation rate,	$m^{-3}s^{-1}$
$J$	coefficient for stability ratio,	$m^{-1}$
$K_{eq}$	concentration equilibrium constant for hydrolysis,	$mol^2 m^{-6}$
$k_B$	Boltzmann constant,	$J K^{-1}$
$k_{H,f}$	forward reaction rate constant of hydrolysis,	$m^9 mol^{-3} s^{-1}$
$k_{H,r}$	reverse reaction rate constant of hydrolysis,	$s^{-1}$
$k_S$	solid formation rate constant,	$s^{-1}$
$l$	decay length,	m
$N_{agg}$	fixed number of nuclei,	
$N_T$	particle number density,	$m^{-3}$
$n(m)$	particles number density of containing $m$ nuclei,	$m^{-3}$
$P_{u,v,k}$	probability function,	
$r_1$	radius of nucleus,	m
$r_u$	radius of particle containing $u$ nuclei,	m
$R$	particle separation,	m
$T$	temperature,	K
$t$	time,	s
$V$	total interaction energy for aggregating particles of size $r_u$ and $r_v$ ,	J
$V_A$	van der Waals interaction energy,	J
$V_E$	hydration force energy,	J
$V_S$	solvation interaction energy,	J
$v_p$	molar volume of particle,	$m^3 mol^{-1}$
$W(u, v)$	stability ratio between particles of size $r_u$ and $r_v$ ,	
$X_{eq}$	equilibrium conversion to particles,	
$x$	conversion to particles,	



### 3.4 結言

*Greek*

$\beta(u, v)$

aggregation rate constant of particles of size  $r_u$  and  $r_v$ ,

$\delta_m$

pre-nucleation rate constant,

1 for nuclei;

0 for other particles.

$\epsilon$

dielectric constant,

$\epsilon_0$

vacuum permittivity,

$\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$

$\sigma$

geometrical standard deviation,

$\kappa$

Debye-Huckel parameter,

$\text{m}^{-1}$

$\mu$

viscosity of suspension,

$\text{Pa s}$

$\psi_0$

particle surface potential,

$\text{V}$



## 引用文献

- 1) Kubo,M., Kawakatsu,T., and Yonemoto,T., "Modeling of Continuous Synthesis Process of  $\text{TiO}_2$  Particles Using A Slug Flow Tubular Reactor", submitted to *Trans IChemE*.
- 2) Ikemoto,T., Uematsu,K., Mizutani,N., and Kato,M., "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**, 261 (1985).
- 3) Mizutani,N., "Preparation of Monodispersed Fine Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxides", 粉体工学会誌, **26**, 183 (1989).
- 4) Barringer,E.A., and Bowen,H.K., "Formation, Packing, and Sintering of monodisperse  $\text{TiO}_2$  powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199 (1982).
- 5) Jean,J.H. and Ring,T.A., "Processing monosized  $\text{TiO}_2$  powders generated with HPC dispersant", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 1574 (1986).
- 6) Look,J.L., and Zukoski,C.F., "Alkoxy-derived Titania Particles : Use of Electrolytes to Control Size and Agglomeration Levels", *J.Am.Ceram.Soc*, **75**, 1587 (1992).
- 7) Matsoukas,T., and Gulari,E., "Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step", *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13 (1989).
- 8) Matsoukas,T., and Gulari,E., "Self-Sharpening Distributions Revisited - polydispersity in Growth by Monomer Addition", *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 557 (1991).
- 9) Blaaderen,A.V., Geest,J.V., and Vrij,A., "Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism", *J. Colloid Interface Sci.*, **154**, 481 (1992).
- 10) Bogush,G.H. and Zukoski,C.F., "Uniform Silica Particles Precipitation : An Aggregative Growth Model", *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 19 (1991).
- 11) Jean,J.H. and Ring,T.A., "Nucleation and growth of monosized  $\text{TiO}_2$  powders from alcohol solution", *Langmuir*, **2**, 251 (1986).
- 12) Nielsen,A.E., *Kinetics of Precipitation*, pp.29-39, Pergamon Press, Oxford (1964).
- 13) Yonemoto,T., Kubo,M., Doi,T., and Tadaki,T., "Continuous Synthesis of Titanium Dioxide Fine Particles using Slug Flow Ageing Tube Reactor", *Trans IChemE*, **75**, 413 (1997).
- 14) Bogush,G.H. and Zukoski,C.F., "Studies of the Kinetics of the Preparation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides" *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 1 (1991)



- 15) 水谷惟恭・篠崎和夫, "Stöber 型単分散粒子の核生成と成長", 無機マテリアル, **4**, 180 (1997).
- 16) Jean, J.H., and Ring, T.A., "Effect of a Sterically Stabilizing Surfactant on the Nucleation, Growth and Agglomeration of Monosized Ceramic Powders", *Colloids Surfaces*, **29**, 273 (1988).
- 17) Barringer, E.A., and Bowen, H.K., "High Purity, Monodispersed TiO<sub>2</sub> Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties.", *Langmuir*, **1**, 414-420 (1985).
- 18) Harris, M.T., and Byers, C.H., "Effect of Solvent on the Homogeneous Precipitation of Titania by Titanium Ethoxide Hydrolysis", *J. Non-Cryst. Solid.*, **103**, 49 (1988).
- 19) Smoluchowski, M.v., "Versuch einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **92**, 129 (1917).
- 20) Verwey, E.J.W., and Overbeek, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, pp.164-185, Elsevier, Amsterdam (1948).
- 21) Mates, T.E., and Ring, T.A., "Steric Stability of Alkoxy-Precipitated TiO<sub>2</sub> in Alcohol Solutions", *Colloids Surfaces*, **24**, 299 (1987).
- 22) Look, J.L. and Zukoski, C.F., "Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology: Influence of Short-Range Repulsions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 21 (1995).
- 23) Levine, S., Bowen, B.D., and Partridge S.J., "Stabilization of Emulsions by Fine Particles. I. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil/Water Interface", *Colloids Surfaces*, **38**, 325 (1989).
- 24) Look, J.L. and Zukoski, C.F., "Shear Induced Aggregation during the Precipitation of Titanium Alkoxides", *J. Colloid Int. Sci.*, **153**, 461 (1992).
- 25) Nelder, J.A., and Mead, R., "A Simplex Method for Function Minimization", *Computer J.*, **7**, 308 (1964).
- 26) Edelson, L.H. and Glaeser, A.M., "Role of Particle Substructure in the Sintering of Monosized Titania", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 225 (1988).
- 27) Kondo, M., Shinozaki, K., Ooki, R., and Mizutani, N., "Crystallization Behavior and Microstructure of Hydrothermally Treated Monodispersed Titanium Dioxide Particles", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 742 (1994).



## 第4章

# 二段階原料供給法を用いた大粒径酸化チタン微粒子の連続合成<sup>1)</sup>

### 4.1 緒言

アルコキシド法は金属酸化物の微粒子を合成する方法の一つであり、反応条件を調節することによって単分散微粒子を合成することが可能である。しかし、単分散微粒子が生成する条件においては、粒径は通常サブミクロンメートルあるいはそれ以下である<sup>2-5)</sup>。

1回の粒子成長過程では得ることができない粒径の微粒子を合成する方法として、BogushらはSiO<sub>2</sub>のシード粒子を含む懸濁液に反応物を再添加することによってシード粒子の粒径を増大させる、シード粒子成長法を提案した<sup>6)</sup>。長谷川らは、このシード粒子成長法に関して詳細な実験を行ない<sup>7)</sup>、平均粒径0.4  $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>微粒子をシード粒子として、回分操作を4回繰り返した場合に最大で1.2  $\mu\text{m}$ の粒子を合成した。しかし、繰り返し回数が多くなるとシード粒子の成長のほかに小さな粒径の粒子が新しく発生し、反応中の単分散性が十分に維持されないという問題がある。また、これらのシード粒子成長法はいずれも回分反応の繰り返しであり、操作が複雑になるという問題を伴っている。

アルコキシド法を用いたTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などの微粒子の合成においては、金属アルコキシドの加水分解反応が速いため、金属アルコキシドと水の濃度比を1:3程度にすることで単分散微粒子が生成する<sup>8)</sup>。このとき、未反応の金属アルコキシドがアルコール溶液中に残った状態（すなわち、転化率が100%に満たない）で反応が平衡に達する<sup>9, 10)</sup>。実際に、第3章Figure 3-9に示したように、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>Oの初期濃度がそれぞれ0.1, 0.3 mol dm<sup>-3</sup>のとき、粒子への転化率は約47%で反応が停止した。この反応が停止したアルコール溶液に水を再添加すると加水分解反応は再び進行し、粒子成長によって粒径がさらに増大すると考えられる。

本章では、水を2回に分けて供給することができる連続プロセスを構築し、未反応のTi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を含むエタノール溶液に水を再供給して反応を再び進行させることで粒子をさらに成長させ、大粒径かつ単分散である微粒子の連続合成を行う。また、本プロセス



## 4.2 実験

内における微粒子の核発生と成長に対して第3章で構築した数学モデルを適用する。そして、平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度、幾何標準偏差、および粒径分布に対する水再供給量の影響を実験と計算の両方から検討する。

## 4.2 実験

Figure 4-1に2段階原料供給プロセスの概略を示す。この微粒子連続合成プロセスは、第2章で構築したスラグ流式流通管型反応器2つから構成されており、各々の反応器に反応物を供給することができる。1段目と2段目の反応器は長さがそれぞれ50 mと20 m、内径はいずれも2 mmである。反応器内での全流量は $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ としているので、滞留時間はそれぞれ約157 min、62 minである。

所定濃度に調製した $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液を等しい流量 $0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で充填層混合器に供給することで反応を開始する。なお、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -エタノール溶液には、発生した微粒子の凝結を防ぐ分散剤としてHPC(ヒドロキシプロピルセルロース)が添加されている。混合器から流出した懸濁液流れに流量 $0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で窒素ガスを注入することでスラグ流として1段目の反応器に導入し、粒子を成長させる。

1段目の反応器から流出した懸濁液には未反応の $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が含まれているため、 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度の高いエタノール溶液と混合すると反応が再び進行する。まず、1段目の反応器から流出した懸濁液から窒素ガスを除去する。これは、懸濁液の液体流量を正確に制御して、再供給する $\text{H}_2\text{O}$ -エタノール溶液との混合量を一定にするためである。窒素ガスを除去した懸濁液を等しい流量 $0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で2つに分け、一方は1段目の反応器からの試料として採取し、他方はより $\text{H}_2\text{O}$ の濃度の高いエタノール溶液とそれぞれ流量 $0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ でY字管に供給することで混合する。Y字管には超音波を照射しており、溶液の混合を促進している。なお、再供給する $\text{H}_2\text{O}$ -エタノール溶液に含まれるHPCの濃度は、再供給の前後でその濃度が変わらないように調製してある。Y字管を流出した懸濁液に窒素ガスを注入することでスラグ流とし、2段目の反応器に導入する。2段目の反応器から流出した懸濁液を生成物として採取する。



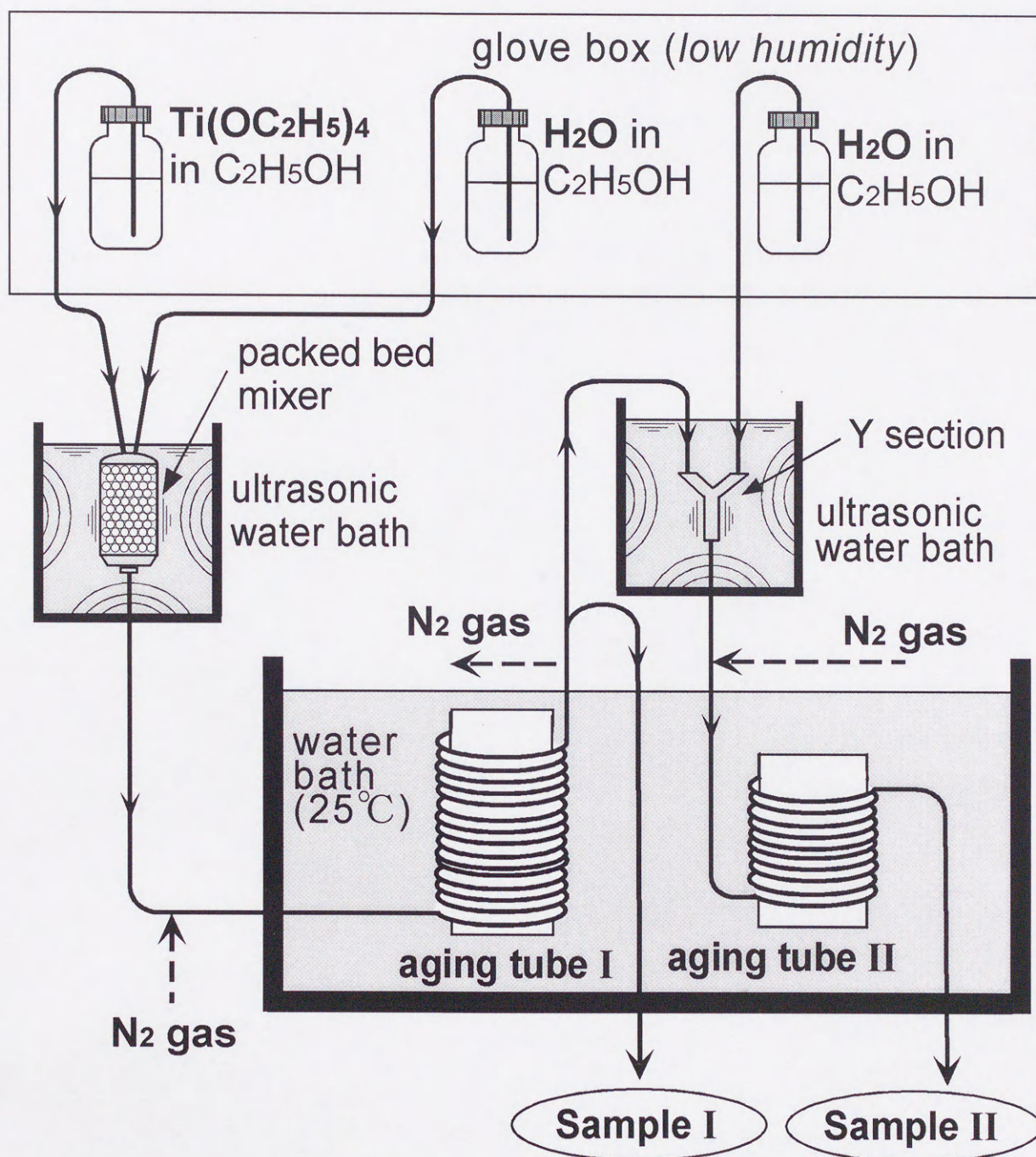


Figure 4-1 Two-stage slug flow tubular reactor process.



## 4.3 結果と考察

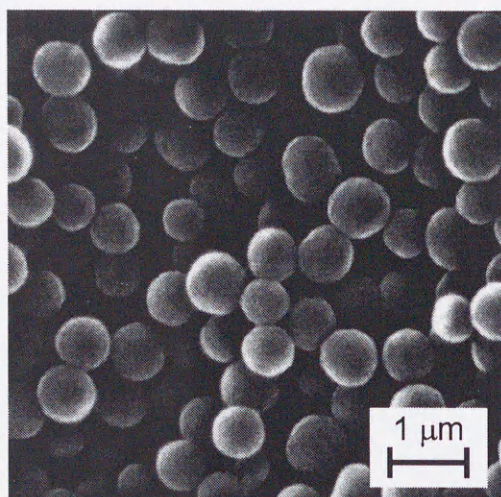
### 4.3.1 二段階原料供給法の効果

2段スラグ流式流通管型反応器システムにおいて、1段目の反応器への  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量をそれぞれ  $0.67$ ,  $1.67 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、2段目の反応器までの  $\text{H}_2\text{O}$  の全供給量を  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  として、 $\text{TiO}_2$  微粒子の連続合成を行った。これは、1段目の  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の初期濃度がそれぞれ  $0.10$ ,  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ 、2段目までの  $\text{H}_2\text{O}$  の全供給濃度が  $0.60 \text{ mol dm}^{-3}$  に相当する。また、1段目の反応器から流出した懸濁液を再供給する  $\text{H}_2\text{O}$ -エタノール溶液と等しい流量で混合するので、2段目の反応器までに供給される  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の全量は  $0.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  となる。すなわち、1段目の反応器への  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量は2:5で、2段目の反応器までの全供給量は1:12となっている。Figure 4-2に(a)1段目および(b)2段目から採取した試料のSEM写真を示す。1段目からの微粒子は平均粒径  $0.74 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差1.13で、2段目からの微粒子は平均粒径  $0.82 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差1.12であった。平均粒径は約11%増大しており、これは約36%の体積増加に相当する。よって、水を再供給することによって平均粒径は増大し、かつ粒子の単分散性は損なわれないことが分かる。また、2段目から採取した微粒子に対するX線回折ではピークが観察されず、二段階原料供給法によって合成される微粒子も、一段の原料供給法を用いて合成した微粒子と同様に非晶質であることを確認した。

ここで、二段階原料供給法の優位性を示すために、一段の原料供給法を用いた結果と比較する。最初に、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量を二段階原料供給法において1段目に供給した量と等しくし ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量は2:5)、2段目反応器に  $\text{H}_2\text{O}$  の再供給を行わないで70 mの反応器を通過させて微粒子の連続合成を行った。生成した微粒子のSEM写真をFigure 4-2(c)に示す。平均粒径および幾何標準偏差は、二段階原料供給法において1段目から得られた微粒子の値とほぼ同じであった。これは、粒子懸濁液が長さ50 mの1段目の反応器を通過する間(滞留時間約157 min)に反応がほぼ平衡に達しており、さらに2段目の反応器を通過させても粒子はほとんど成長しないためと考えられる。

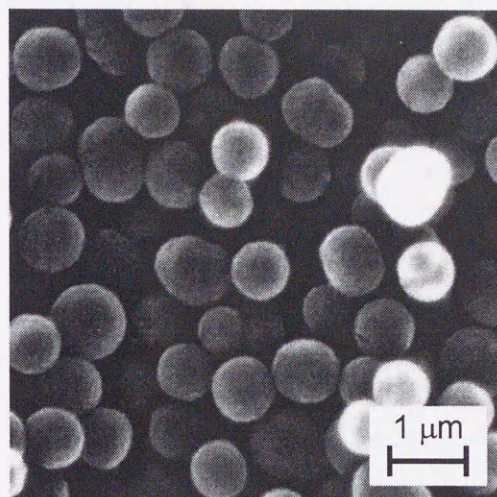
次に、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量を、二段階原料供給法において2段目までに供給した全量と等しくし ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量は1:12)、70 mの反応器を通過させて微粒子の連続合成を行った。得られた微粒子のSEM写真をFigure 4-2(d)に示す。





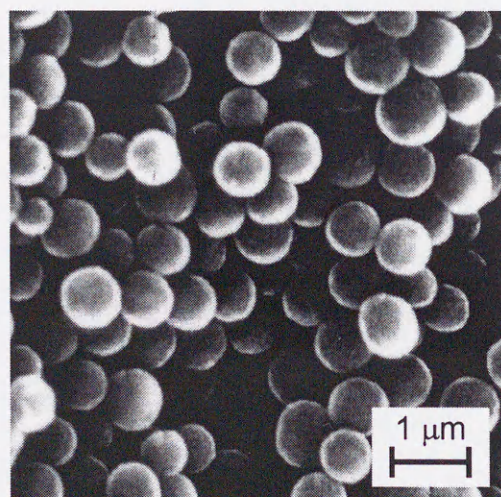
$$d_{AV}=0.74 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.13$$

(a)  $Q_{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}=0.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}}=1.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



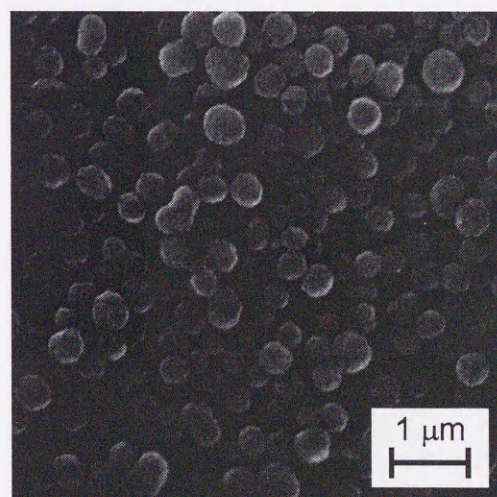
$$d_{AV}=0.82 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.12$$

(b)  $Q_{\text{H}_2\text{O},2\text{nd}}=4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



$$d_{AV}=0.75 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.14$$

(c)  $Q_{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}=0.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O}}=1.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



$$d_{AV}=0.37 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.17$$

(d)  $Q_{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}=0.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O}}=4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$

Figure 4-2 SEM photograph of the particles. (a) First-stage and (b) second stage in the two-stage slug flow tubular reactor system. (c), (d) The single-stage system.



#### 4.3 結果と考察

平均粒径は二段階原料供給法における1段目、2段目のいずれよりも著しく小さい値となった。この場合、1段目に供給した溶液の $\text{H}_2\text{O}$ 濃度が高いために反応初期における反応速度が非常に高い。このため、反応初期において多数の粒子が発生し、結果として粒子1個当たりに使用される $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の量が減少するため、平均粒径が小さくなったと考えられる。

以上の結果から、粒径を増大させるという点では、 $\text{H}_2\text{O}$ を段階的に供給する二段階原料供給法が有効であることが示された。

##### 4.3.2 第1段反応器に対する水供給量の影響

2段目の反応器までの $\text{H}_2\text{O}$ 供給量を $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ で一定とし、1段目の反応器への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量を変化させた場合の生成微粒子への影響をFigure 4-3に示す。この場合には、1段目の反応器への $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ の供給量は1:2, 2:5, 1:3で、2段目の反応器までの供給量は1:12としている。1段目の反応器への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量が増加するに従って、1段目からの試料の平均粒径は減少するが、一方で粒子への転化率と粒子個数密度は増加する。 $\text{H}_2\text{O}$ 供給量の増加に伴う転化率と粒子個数密度の変化分を比較すると、 $\text{H}_2\text{O}$ 供給量が $1.33$ から $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ に増加したとき、粒子への転化率は約2.5倍、粒子個数密度は約10倍増大しており、粒子への転化率よりも粒子個数密度の増加分の方が大きくなった。よって、 $\text{H}_2\text{O}$ 供給量の増加に伴い、固体化する $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の全量に対して反応初期の粒子の発生に使用される $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の割合が多くなり、粒子1個当たりの成長に使用される $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の量が減少するため、平均粒径は小さくなると考えられる。

2段目の反応器からの微粒子について、1段目の反応器への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量が増加すると、1段目の微粒子からの2段目への平均粒径および粒子への転化率の増加率は減少した。これは次のように考えることができる。2段目の反応器までに供給する $\text{H}_2\text{O}$ の量は一定であり、2段目からの粒子懸濁液の転化率は全ての条件でほぼ同じであるため、1段目における粒子への転化率が高いほど1段目から2段目への増加分は低くなる。結果として、 $\text{H}_2\text{O}$ の再供給によって反応する $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の量が減少するため、粒径の増分も少なくなる。よって、粒径を増大させるという点では、1段目の反応器への $\text{H}_2\text{O}$ の供給量を少なくすれば良いことが分かる。しかしながら、アルコキシド法による $\text{TiO}_2$ の合成においては、 $\text{H}_2\text{O}$ の供給量が $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ 未満、すなわち $\text{H}_2\text{O}$ の初期濃度 $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$ より低いと球形微粒子を得ることができない。よって、粒径に関しては $\text{H}_2\text{O}$ の供給量 $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



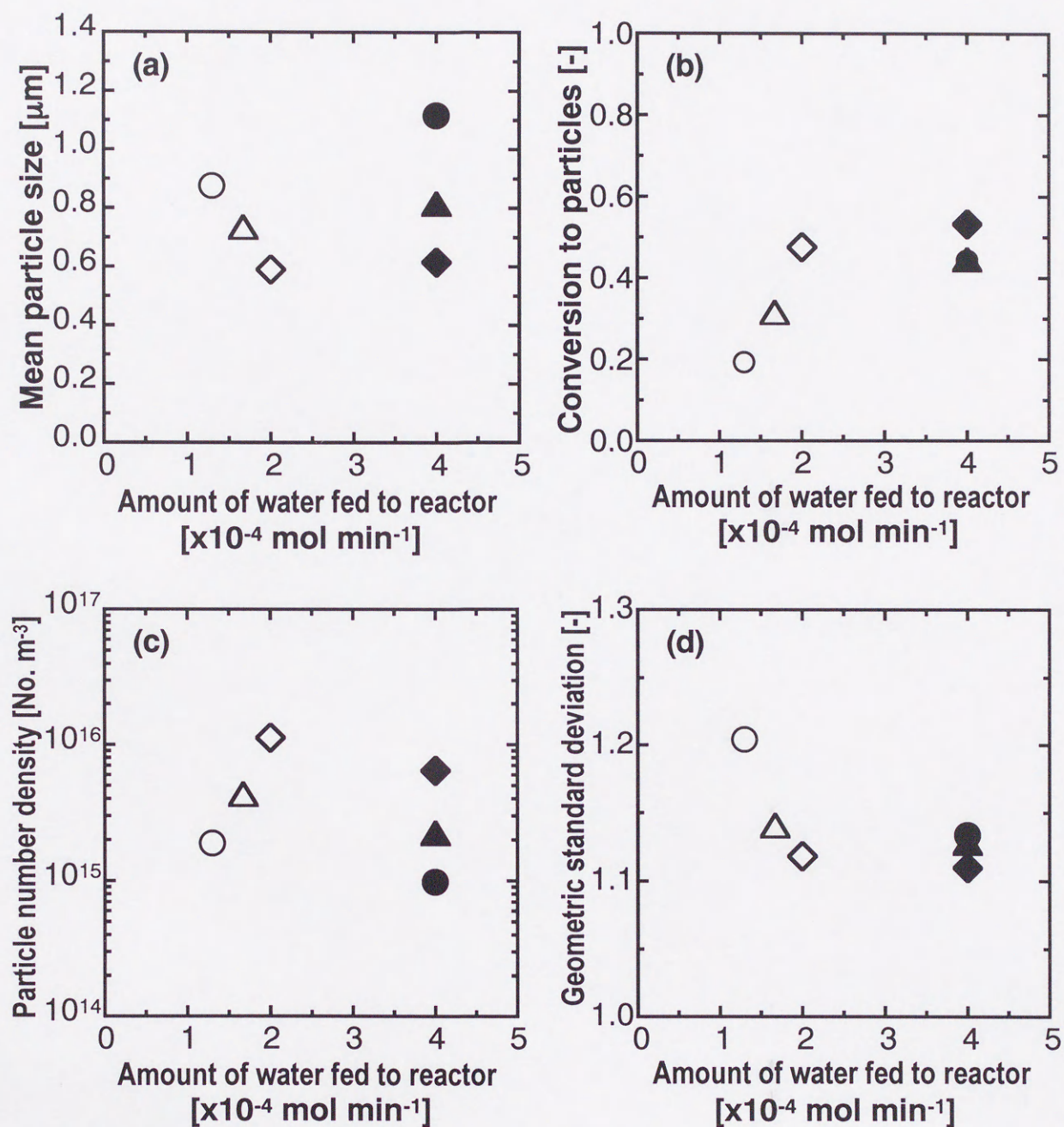


Figure 4-3 Effect of the amount of water fed into the first stage with keeping total amount of water fed into the reactor constant.



#### 4.3 結果と考察

の場合が最適な条件となる。

幾何標準偏差は、いずれの条件においても2段目の値は1段目の値より小さかった。よって、2段階原料供給法を用いると単分散性の向上が可能であることが分かった。特に、1段目への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量が最も低い値である $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ の場合には、1段目からの微粒子の幾何標準偏差は1.21と、単分散性の目安である1.20を上回っているが、2段目からの微粒子は1.13と1.20を大幅に下回る値になった。

2段目からの懸濁液の粒子個数密度は1段目からの懸濁液の約1/2であった。これは、2段目に導入する液流れが1段目からの懸濁液と等しい流量で $\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液としたものであり、かつ $\text{H}_2\text{O}$ を再供給しても粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粒子が新たに発生しないためと考えられる。このことを確かめるために、Figure 4-4に2段目からの微粒子のSEM写真を示す。いずれの条件においても、写真には小さな微粒子が観察されなかった。新たな粒子が発生しているかどうかをさらに検討するために、粒子への転化率および1段目からの微粒子の粒径から計算した2段目の微粒子の平均粒径と、SEM写真から測定した2段目の微粒子の平均粒径とを比較する。もし新しく粒子が発生しなければ、水の再供給による粒子への転化率の増加分は粒子の成長にのみ使用されることになる。すなわち、1段目からの懸濁液の平均粒径 $d_{\text{AV},1}$ 、粒子への転化率 $x_1$ 、2段目からの試料の平均粒径 $d_{\text{AV},2}$ 、粒子への転化率 $x_2$ の間には以下の関係が成立する。

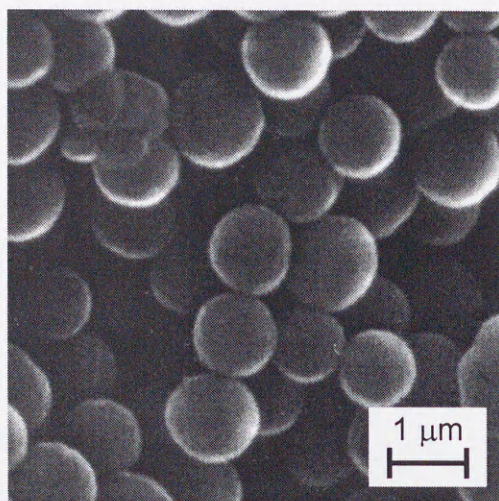
$$d_{\text{AV},2,\text{cal}} = d_{\text{AV},1} \left( \frac{x_2}{x_1} \right)^{1/3} \quad (4.1)$$

Table 4-1に1段目からの懸濁液の平均粒径 $d_{\text{AV},1}$ 、粒子への転化率 $x_1$ 、2段目からの試料の平均粒径 $d_{\text{AV},2}$ 、粒子への転化率 $x_2$ 、および式(4.1)から計算した2段目からの懸濁液の平均粒径 $d_{\text{AV},2,\text{cal}}$ を示す。転化率および1段目の微粒子の平均粒径から計算した2段目の微粒子の平均粒径は、いずれの条件でも実験値とほぼ一致した。このことと先のSEM写真から、Figure 4-3の実験条件においては、水の再供給しても $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粒子が発生しないことが示唆される。

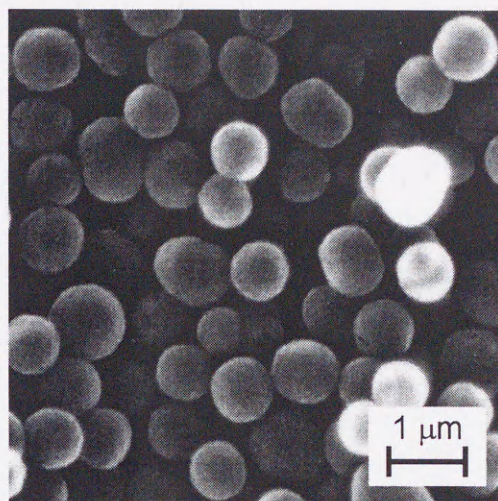
##### 4.3.3 第2段反応器に対する水供給量の影響

前節の結果から、1段目への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量が最も低い値である $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ の場合のように、1段目からの微粒子の幾何標準偏差が単分散性の目安である1.20を上回っていても、水を再供給して粒子をさらに成長させることで生成微粒子の幾何標準偏差を1.20

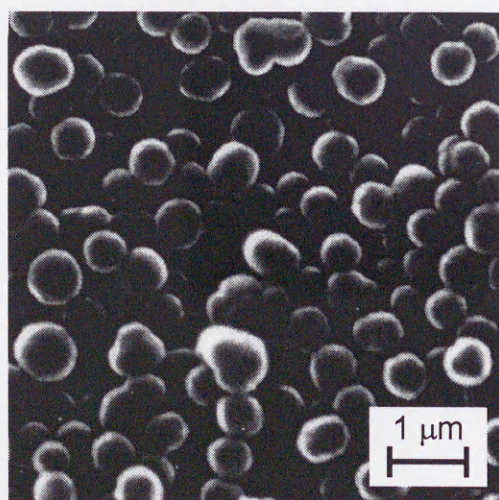




- (a)  $d_{AV}=1.12 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_g = 1.13$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},2\text{nd}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



- (b)  $d_{AV}=0.82 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_g = 1.12$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},2\text{nd}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$



- (c)  $d_{AV}=0.62 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_g = 1.14$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$   
 $Q_{\text{H}_2\text{O},2\text{nd}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$

Figure 4-4 SEM photograph of the particles from 2nd-stage.



Table 4-1 Mean particle size and conversion to particles of 1st and 2nd stages.

Amount of the water fed into the 1st-stage [ $\times 10^{-4}$ mol min $^{-1}$ ]	1st stage		2nd stage		
	$x_1$ [—]	$d_{AV,1}$ [ $\mu$ m]	$x_2$ [—]	$d_{AV,2}$ [ $\mu$ m]	$d_{AV,2,cal}$ [ $\mu$ m]
1.33	0.20	0.88	0.44	1.12	1.16
1.66	0.32	0.74	0.45	0.82	0.83
2.00	0.48	0.59	0.53	0.62	0.61

以下にすることができた。しかしながら、微粒子の用途によっては幾何標準偏差 1.1 あるいはそれ以下を必要とする分野もある。このような微粒子を合成するためには、1 段目の反応器においてもある程度小さい幾何標準偏差にする必要がある。そこで本節では、1 段目の反応器への  $H_2O$  の供給量 1.33,  $1.67 \times 10^{-4}$  mol min $^{-1}$ 、すなわち  $H_2O$  の初期濃度 0.20, 0.25 mol dm $^{-3}$  の 2 つの場合について、プロセスに供給する  $H_2O$  の全供給量を変化させてその影響を検討する。

本節では実験結果に第 3 章で構築した数学モデルを適用する。減衰距離  $l$  については、粒子の表面への水の吸着量によって変化する定数であるので、異なる水供給量に対して個別に取り扱う。その他の定数については、第 3 章で推算した値をそのまま用いる。また、水の再供給を行った滞留時間において、未反応  $Ti(OC_2H_5)_4$  濃度および粒子個数密度を 1/2 にする。

Figure 4-5 は 1 段目の反応器に供給する  $H_2O$  の量  $Q_{H_2O,1st}$  を  $1.67 \times 10^{-4}$  mol min $^{-1}$  ( $Ti(OC_2H_5)_4$  および  $H_2O$  の供給量は 2:5) とした場合である。白抜きのプロットは 1 段反応器プロセスに対する実験結果、黒塗りのプロットは 2 段階原料供給プロセスに対する実験結果である。矢印は、 $H_2O$  を再供給したとき、すなわち再供給した反応器内滞留時間（反応器の長さ）を示す。曲線は第 3 章で構築した数学モデルを適用した計算値である。2 段階目までに供給する水の量が多いと、平均粒径は大きく、粒子への転化率は高く、そして幾何標準偏差は小さくなった。粒子個数密度は、いずれの条件においても  $H_2O$  を再供給した



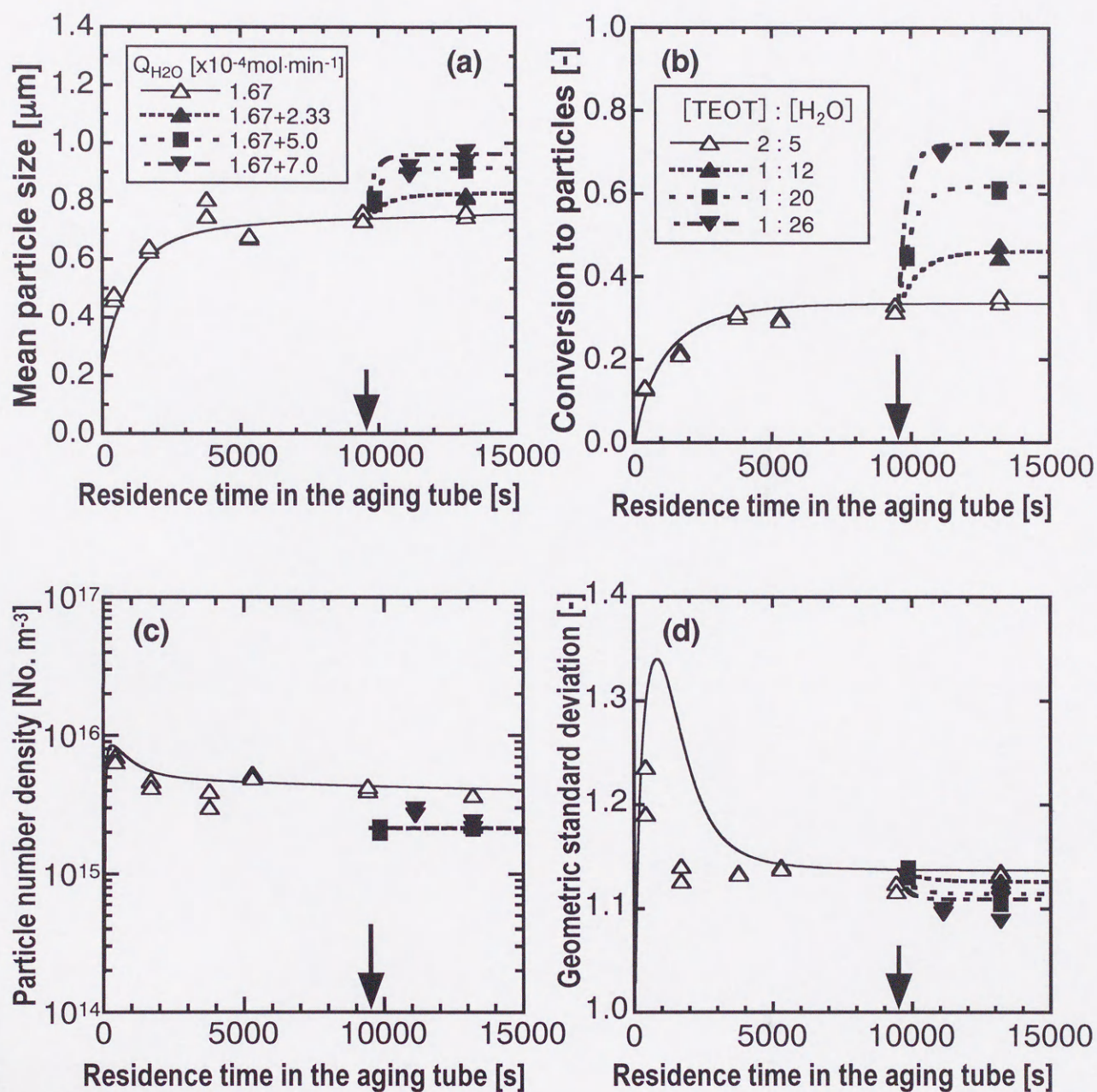


Figure 4-5 Effect of total amount of water fed into the reactor system with keeping the amount of water fed into the first stage constant.  $Q_{H_2O,1st} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ .



### 4.3 結果と考察

Table 4-2 Estimated constants.

$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ [ $\times 10^{-4}$ mol min $^{-1}$ ]	decay length $l$ [nm]
1.67	0.886
1.67+2.33	0.915
1.67+5.00	0.921
1.67+7.00	0.923

後は再供給前の約1/2となった。計算結果はこれらの実験結果を概ね表現することができた。得られたパラメータの値を Table 4-2に示す。 $\text{H}_2\text{O}$ の供給量が増加するほど、減衰距離 $l$ の値は増大している。これは、水の濃度が高いほど、粒子の表面に吸着する水の量が増加することと定性的に一致する。 $\text{H}_2\text{O}$ の全供給量が $8.67 (= 1.67+7.0)\times 10^{-4}$  mol min $^{-1}$ の場合 ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ の全供給量は1:26) に、幾何標準偏差は本研究の条件で最小の1.09であった。よって、1段目からの微粒子の幾何標準偏差がある程度小さくなるように1段目への $\text{H}_2\text{O}$ の供給量を調製することで、幾何標準偏差1.1以下という非常に単分散性の良好な微粒子の合成も可能であることが示唆される。このような $\text{H}_2\text{O}$ 供給量の高い条件においては、1段の反応器を用いた場合には反応初期の反応が速すぎて大きな粒子同士が凝集することが分かっている。すなわち、2段階原料供給法を用いると、1回の原料供給では多分散となる条件でも単分散微粒子の合成が可能となる。

$\text{H}_2\text{O}$ の再供給量を更に増大させ、 $(1.67+11.67)\times 10^{-4}$  mol min $^{-1}$ とした場合 ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ の全供給量は1:40) のSEM写真および粒径分布を Figure 4-6に示す。ここでは、粒径分布のヒストグラムは実験値であることに注意する。写真では、1  $\mu\text{m}$  弱の粒子以外に粒径の小さな粒子も観察される。粒径分布から、0.3  $\mu\text{m}$  付近と0.9  $\mu\text{m}$  付近にピークがあり、多分散であることが分かる。これは、再供給する $\text{H}_2\text{O}$ の量が多すぎると、反応した $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が粒子の成長だけでなく新しい粒子の発生にも使用されるためと考えられる。すなわち、再供給する水の量に上限が存在することが分かった。

Figure 4-7に1段目への $\text{H}_2\text{O}$ 供給量を $1.67\times 10^{-4}$  mol min $^{-1}$ で一定とし、2段目までの $\text{H}_2\text{O}$ の全供給量を変化させた場合の粒径分布への影響を示す。左は1段目からの微粒子の



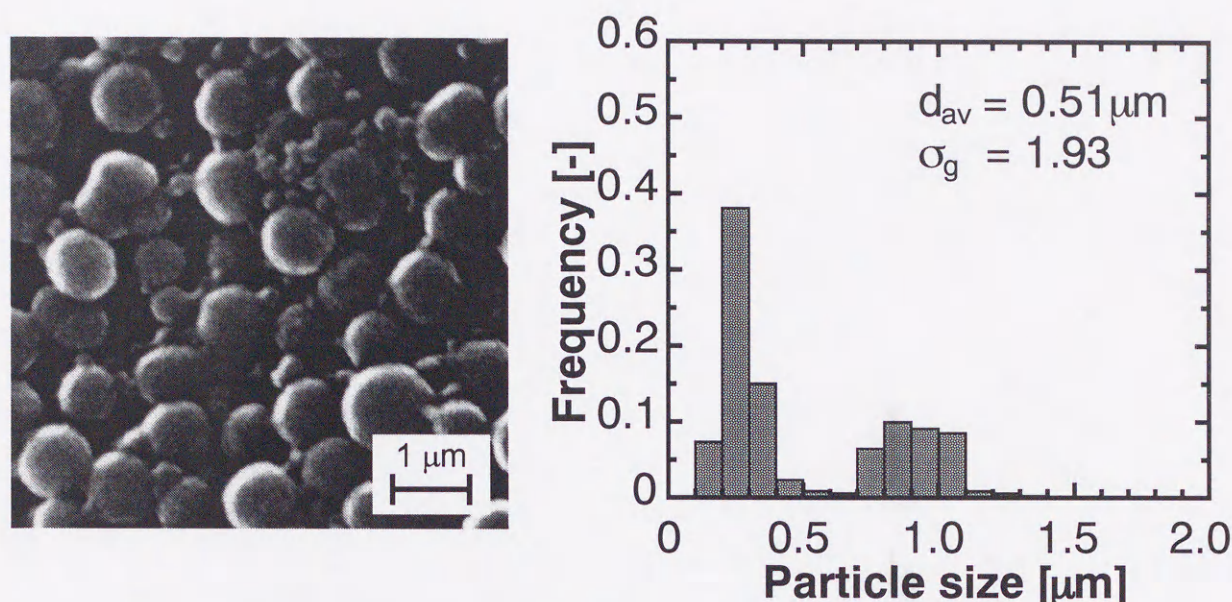


Figure 4-6 SEM photograph of  $\text{TiO}_2$  fine particles.

$$Q_{\text{H}_2\text{O},2\text{nd}} = (1.67 + 11.67) \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}.$$

結果、右側は2段目の微粒子の粒径分布であり、下の図ほど水の再供給量が多くなっている。プロットは実験点、ヒストグラムは推算した定数を用いて行ったシミュレーション結果である。水の再供給後における粒径分布の広さは再供給前とほぼ同じであった。また、再供給の量が増大するほど、より大きな粒径の方へ移動した。また、数学モデルはこれらの実験結果を概ね表現できることが分かった。

Figure 4-8は1段目の反応器に供給する  $\text{H}_2\text{O}$  の量  $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}}$  を  $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  とした場合 ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の供給量は 1:2) である。曲線は推算した定数を用いて行ったシミュレーション結果である。この場合もまた、計算結果は実験結果を概ね表現している。 $\text{H}_2\text{O}$  の全供給量が  $6.67 (= 1.33 + 5.33) \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  の場合 ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の全供給量は 1:20) に、平均粒径は本研究の条件で最大の  $1.23\ \mu\text{m}$  であった。しかし、 $\text{H}_2\text{O}$  の再供給量を更に増大させて、 $(1.33 + 7.33) \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  とした場合 ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の全供給量は 1:26) には、粒径の小さな粒子の発生が見られた。

Figure 4-9に1段目への  $\text{H}_2\text{O}$  供給量を  $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  で一定とし、2段目までの  $\text{H}_2\text{O}$  の全供給量を変化させた場合の粒径分布への影響を示す。この場合にも、計算結果は実験結果と概ね一致した。



### 4.3 結果と考察

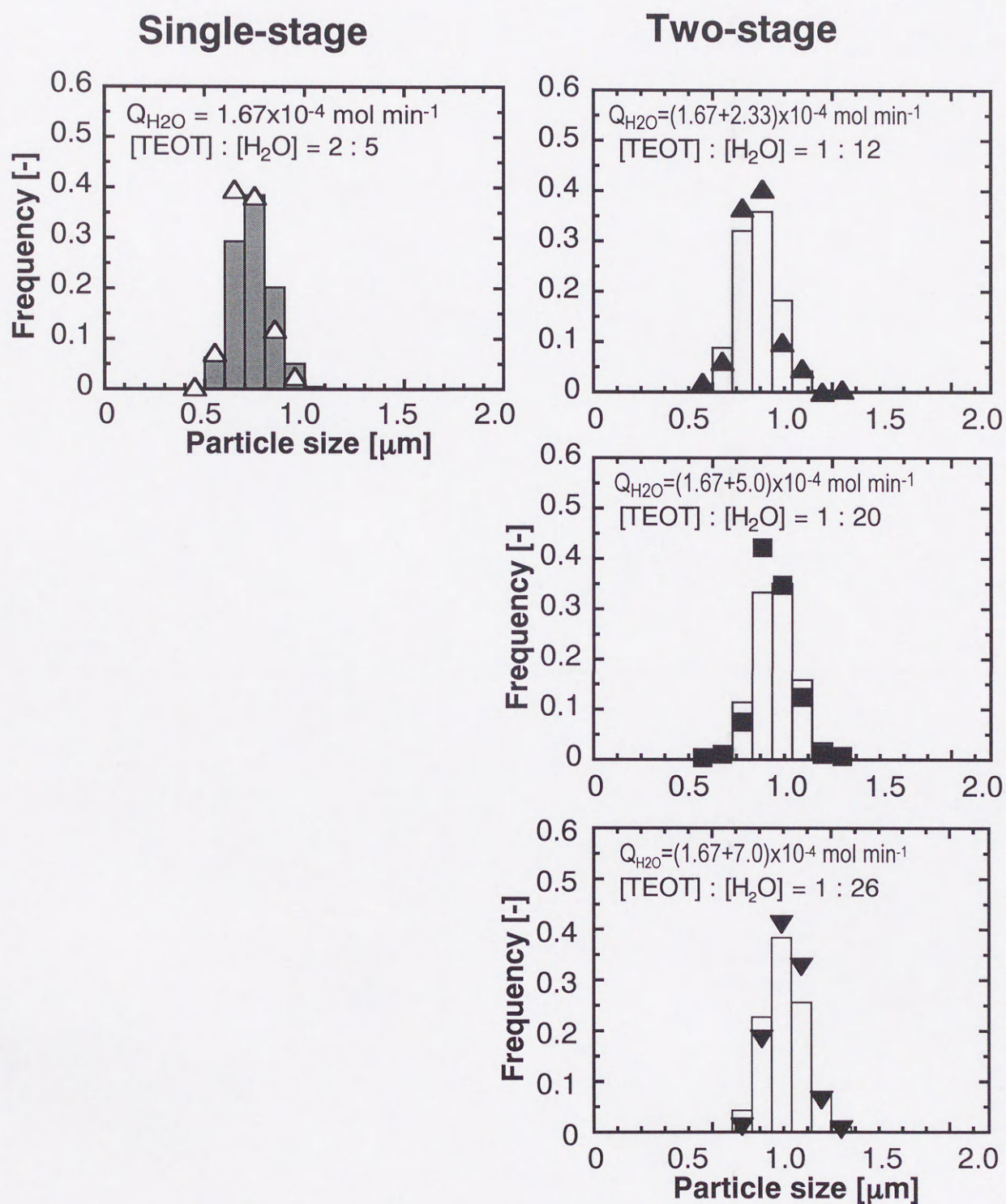


Figure 4-7 Effect of total amount of water fed into the reactor system on particle number density.  $Q_{H_2O,1st} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ .



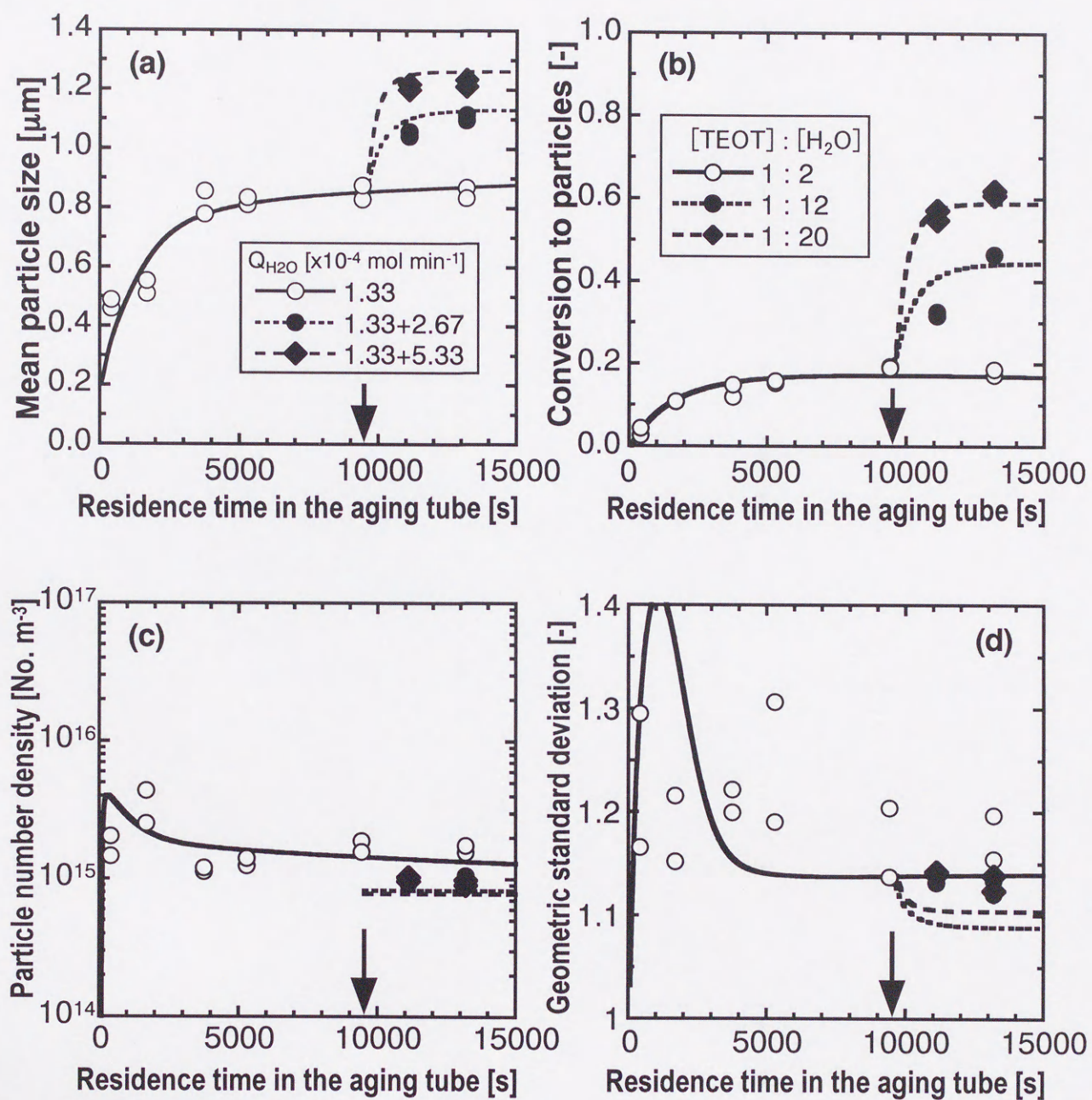


Figure 4-8 Effect of total amount of water fed into the reactor system with keeping the amount of water fed into the first stage constant.  $Q_{H_2O,1st} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ .



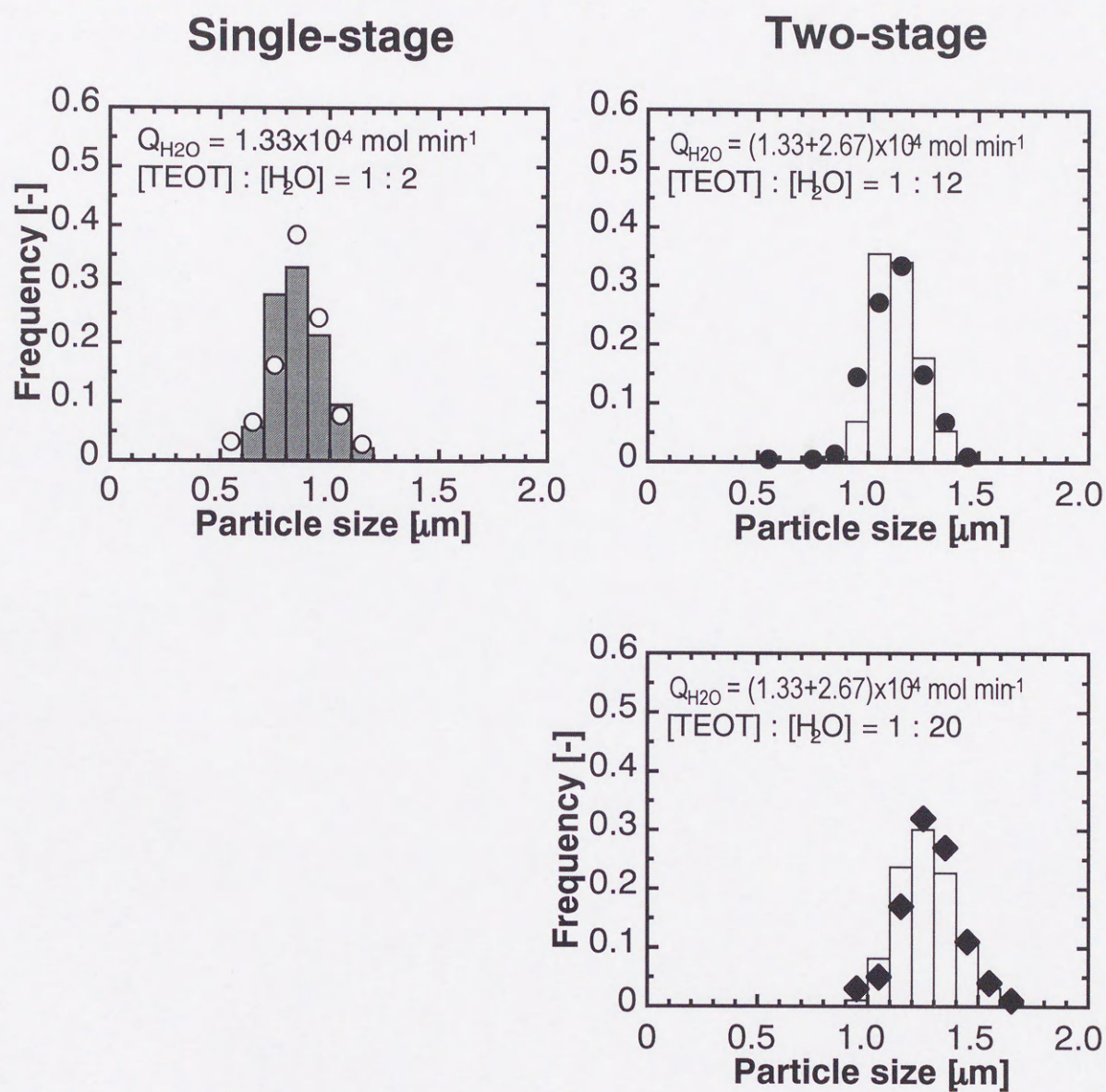


Figure 4-9 Effect of total amount of water fed into the reactor system on particle number density.  $Q_{\text{H}_2\text{O},1\text{st}} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ .



## 4.4 結言

本章では、スラグ流式流通管型反応器を2段設置して、反応物の一つである $\text{H}_2\text{O}$ を2回にわけて供給することのできる微粒子連続合成プロセスを構築した。

$\text{H}_2\text{O}$ を再供給することで、1回目の供給によって反応しなかった $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CH}_5)_4$ を2回目の供給によって反応を再び進行させ、大きな粒径かつ単分散微粒子を合成することができた。この2段スラグ流式流通管型反応器プロセスで得られた微粒子は、1段反応器プロセスで得られた微粒子より単分散性が向上した。また、水の再供給によって $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の粒子への転化率が上昇しており、結果として反応物を有効利用していると言える。

$\text{H}_2\text{O}$ の再供給量が増加すると平均粒径、粒子への転化率は増大し、幾何標準偏差は減少した。また、 $\text{H}_2\text{O}$ 再供給後の粒径分布は再供給前の広さを保ったまま大きな粒径の方に移動した。数学モデルを適用した計算結果は、これらの実験結果と概ね一致した。

この方法によって得られた微粒子の最大平均粒径は $1.23\ \mu\text{m}$ であった。この場合には、転化率は約60%であり、更なる粒径向上のためには段数を複数にするなどして $\text{H}_2\text{O}$ をさらに再供給することが必要になる。1回の粒子成長反応では転化率が約20%であるので、転化率を100%に近づけると、理論上は体積で約5倍、粒径にして1.7倍の増大が可能で、粒径は $1.5\ \mu\text{m}$ になる。また、本研究では $\text{H}_2\text{O}$ の再供給量のみを行ったが、 $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CH}_5)_4$ をも再供給すれば、更なる粒径の増大、かつ単分散性の向上が可能になると期待される。



## 使用記号

$d_{av}$	mean particle size,	m
$x$	conversion to particles,	

## 引用文献

- 1) Kubo, M., and Yonemoto, T., "Continuous Synthesis Process of Large-Sized Titanium Dioxide Fine Particles Using Two-Stage Slug Flow Tubular Reactor", 1997 AIChE Annual Meeting, Los Angeles, November, 16th (1997)
- 2) Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N., Yoshida, K., and Matsushita, N., "Preparation of Monodisperse, Spherical Alumina Powders from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263 (1991).
- 3) Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 4) 米本年邦、高木繁行、土井武之、内田史子、只木楨力, "チタンテトラエトキシドの加水分解による水和酸化チタン微粒子の生成 - 速度と機構 -", 化学工学論文集, **18**, 887 (1992)
- 5) Kumazawa, H., Hori, Y., and Sada, E., "Synthesis of Spherical Zirconia Fine Particles by Controlled Hydrolysis of Zirconium Tetrabutoxide in 1-propanol", *Chem. Eng. J.*, **51**, 129 (1993).
- 6) Bogush, G.H., Tracy, M.H., and Zukoski, C.F., "Preparation of monodispersed silica particles : Control of size and mass fraction", *J. Non-crystal. Solids*, **104**, 95 (1988).
- 7) 長谷川政裕、木俣光正、石橋昭一郎、神田良照, "シード粒子を利用した金属アルコキシド法による単分散複合微粒子の調製", 化学工学論文集, **21**, 879 (1995).
- 8) Ikemoto, T., Uematsu, K., Mizutani, N., and Kato, M., "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of  $Ti(OC_2H_5)_4$ ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**, 261 (1985).
- 9) Jean, J.H. and Ring, T.A., "Nucleation and growth of monosized  $TiO_2$  powders from alcohol solution", *Langmuir*, **2**, 251 (1986).
- 10) Ogihara, T., Mizutani, N. and Kato, M., "Growth Mechanism of Monodispersed  $ZrO_2$  Particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 421 (1989).



## 第5章

### 総括

本研究では、スラグ流式流通管型反応器を用いて単分散な金属酸化物微粒子の連続合成を行うとともに、微粒子の核発生と成長プロセスに関する数学モデルを構築して、水濃度の影響を実験と理論の両方から検討した。以下に本研究の内容を総括する。

#### 第1章 緒論

本章では、金属酸化物微粒子を合成する方法および単分散とする方法の特徴について概説すると共に、本研究の目的と概要を述べた。

#### 第2章 スラグ流式流通管型反応器を備えた新規な微粒子連続合成プロセス

本章では、管内に窒素ガスを注入して流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させるプロセスを導入して微粒子の管内滞留時間分布を狭くし、単分散な酸化チタン微粒子を連続合成するプロセスを構築した。管内の流れを層流連続流れとした場合の実験結果から、生成微粒子の幾何標準偏差減少のためには充填層内滞留時間を長くして、溶液を十分に混合する必要があることが分かった。また、熟成管内の Reynolds 数が大きくなると、軸方向混合量が増大するため、幾何標準偏差が増加することが分かった。層流連続流れの実験結果を踏まえ、管内の軸方向混合量を減少させるために、管内に窒素ガスを注入して流れをスラグ流とした。スラグ流を用いて得られる微粒子は、層流連続流れの場合に比べて幾何標準偏差が著しく小さくなり、その値は回分式で得られる微粒子のものに近い値であった。この場合、流量が増大しても生成微粒子の幾何標準偏差はほぼ一定であり、さらに熟成管の直径が 2 mm と 3 mm の場合には微粒子の性状はほぼ同じであった。以上の議論によって、スラグ流を用いるプロセスは単分散微粒子の連続合成に非常に有効であることを明らかにした。

#### 第3章 酸化チタン微粒子の核発生および成長プロセスに関する数学モデル

本章では、酸化チタン微粒子の核発生と成長プロセスを表現する数学モデルを構築した。まず、スラグ流式流通管型反応器内では隣接する液スラグ間での液体混合は起こらな



いと仮定した。核発生は $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解反応に、粒子の成長は拡張DLVOに基づく凝集に関連付けて、非定常回分反応に対する式を導出した。さらに、決まった数の粒子に相当する体積を粒子の構成単位と考え、この体積ごとに個数収支式を立てることで支配方程式の数を減らして計算を簡略化した。そして、モデルを用いた計算結果を $\text{H}_2\text{O}$ の初期濃度を変化させた実験結果にフィッティングして、モデルおよび求めた定数の妥当性を確認した。このモデルで平均粒径、転化率、幾何標準偏差、および粒子個数密度の経時変化を概ね表現できることがわかった。また、粒径分布についてもモデルによって良好に表現することができた。

#### 第4章 二段階原料供給法を用いた大粒径酸化チタン微粒子の連続合成

本章では、1回の成長反応では生成しない大きさの微粒子を合成するために、スラグ流式流通管型反応器を2段設置して反応物の一つである $\text{H}_2\text{O}$ を2回にわけて供給することのできる微粒子連続合成プロセスを構築した。この2段スラグ流式管型反応器プロセスで得られた微粒子は、1段反応器プロセスで得られた微粒子より粒径が大きく、単分散性が向上した。そして、各々の反応器への水の供給量を制御することによって、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上、あるいは幾何標準偏差が1.1以下の非常に単分散性の良い微粒子の合成が可能となった。また、第3章で構築した数学モデルを適用したところ、本プロセスにおける平均粒径、転化率、幾何標準偏差、および粒子個数密度の経時変化、また粒径分布についてもモデルによって表現することができた。

以上で述べたように、スラグ流式流通管型反応器を用いたプロセスによって、広い水濃度範囲にわたって単分散微粒子を連続的に合成することが可能になった。管内に窒素ガスを導入する本手法は原理的には非常に簡単であり、酸化チタン以外の微粒子の連続合成にも適用可能であると考えられる。また、本研究では二段階原料供給法において水のみを再添加したが、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と水の両方を再添加したり、反応器を多段設置して複数回再添加を行うことによって、さらに大粒径かつ単分散性の高い微粒子の合成が可能になると期待される。この連続反応器は部分的に温度を設定することが容易であり、任意の滞留時間に対して温度を変更することも可能である。そこで、混合器に比べて熟成管の温度を高くすることで、転化率を上昇させると共に粒子成長反応に必要な滞留時間を短縮することも可能と考えられる。さらに、膜乳化法などのエマルション作製方法では非常に単分散性の



高い液滴を作製することができるため、作製したエマルション液滴をスラグ流式管型反応器内に導入してこれを反応場とすることによって、液相法よりも更に単分散性の高い微粒子を連続的に合成できると期待される。

本研究で用いた溶媒和相互作用エネルギーの式には、減衰距離  $l$  が含まれている。これは粒子表面に吸着した水による粒子間の斥力を表しており、水の量が増大すると値が大きくなる定数である。しかし、水濃度との相関は分かっていないため、本研究では水の初期濃度が異なる条件に対してはそれぞれ個別の定数として取り扱い、実験値とのフィッティングによってそれらの値を求めた。このため、水濃度を変えた場合にはそれに対応する減衰距離の値をその都度推算せざるを得なかった。今後、水濃度と減衰距離との相関を見出すために更なる検討も必要であろう。



## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、崇高なる研究理念のもと、終始懇切なる御指導御鞭撻を賜りました米本年邦教授に深く御礼申し上げます。

本論文を取り纏めるにあたり、適切な御指導および多くの有益な御助言を頂きました鈴木睦教授、新井邦夫教授、今野幹男教授に厚く御礼申し上げます。

研究生活多方面にわたり、ご協力頂きました川勝孝博助手、北川尚美助手、宮城工業高等専門学校北川明生講師に感謝申し上げます。本研究の基礎を築かれました三菱化学株式会社土井武之様、実験面にてご協力頂きました日産化学株式会社村川純様、三機工業株式会社高橋賢太郎様に感謝申し上げます。また、本論文の作成にあたり、米本研究室の皆様にご援助いただきましたことを感謝いたします。

本研究に関して、電子顕微鏡の使用にあたりご協力頂きました遠藤研究室滝澤博胤助教授、今野研究室佐藤友章助手、ICP 発光分析およびX線の使用にあたりご協力頂きました奥脇研究室吉岡敏明講師、ICP 発光分析の使用にあたりご協力頂きました宝澤研究室塚田隆夫助教授、宇都宮大学工学部応用化学科佐藤正秀助手に御礼申し上げます。また、本研究の計算はWorkstationならびにWindows95上のFortranにて行いました。Workstationの立ち上げの際に有益な御助言を頂きました鈴木研究室山下善之助教授、ならびに一関工業高等専門学校佐藤和久助教授に感謝申し上げます。

実験装置の作製にあたりご尽力頂きました機械工場およびガラス工場の皆様に感謝いたします。

最後に、学業にご理解いただきました両親に感謝いたします。

平成10年1月20日







